

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 8 日
Date of Application:

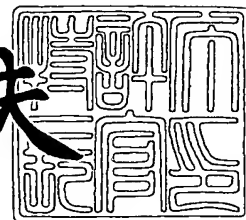
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 4 3 2 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 4 3 2 2]

出 願 人 新日本石油株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 0 1 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0515

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/04
G02F 1/1335
G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 松本 卓也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 真崎 仁詩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 中村 徹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 關 隆史

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103285

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 順之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 073406

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

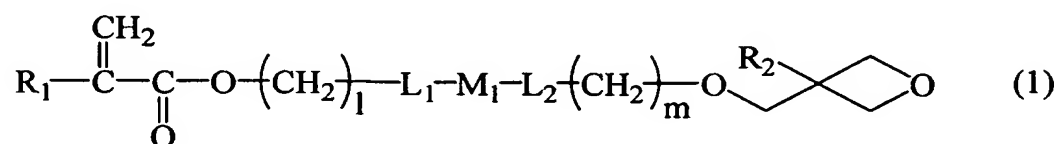
【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶フィルムおよび当該フィルムを搭載した液晶表示素子

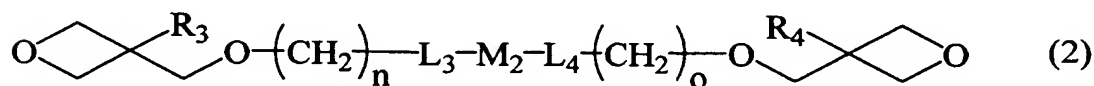
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で表されるオキセタニル基を有する (メタ) アクリル化合物の (メタ) アクリル部位を単独重合、または当該化合物と他の (メタ) アクリル化合物とを共重合して得られる側鎖型高分子液晶性物質と、式 (2) で表される 2 個のオキセタニル基を有する 2 官能性低分子液晶性物質とを少なくとも含有する液晶材料の配向状態を固定化して成る液晶フィルム。

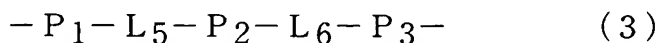
【化 1】



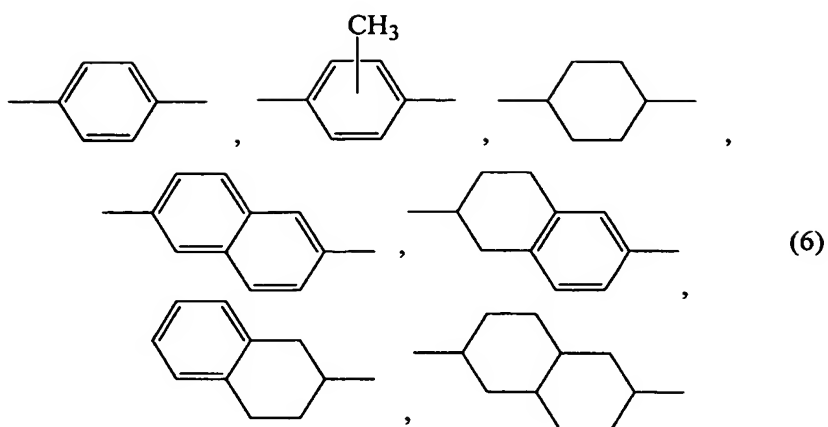
【化 2】



ただし、式 (1) および式 (2) 中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ個別に水素、メチル基またはエチル基を表し、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、または $-\text{CO}-\text{O}-$ のいずれかを表し、 M_1 および M_2 はそれぞれ個別に式 (3)、式 (4) または式 (5) で表されるいずれかであり、 l 、 m 、 n および o はそれぞれ個別に 0 ~ 10 の整数を示し、また式 (3)、(4) および (5) 中、 P_1 および P_2 はそれぞれ個別に式 (6) から選ばれる基を表し、 P_3 は式 (7) から選ばれる基を表し、 L_5 および L_6 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{O}-$ を表す。

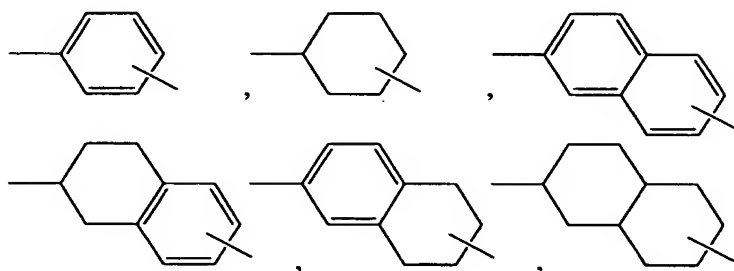


【化3】



(6)

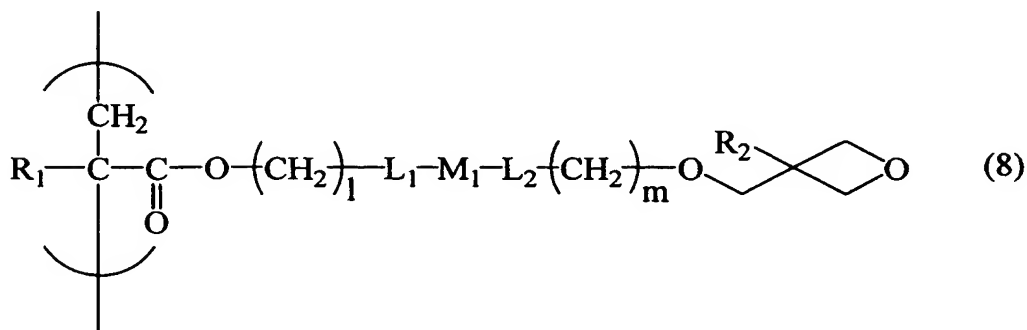
【化4】



(7)

【請求項2】 前記側鎖型高分子液晶性物質が、式(8)で表されるユニットを5～100モル%含むことを特徴とする請求項1記載の液晶フィルム。

【化5】



(8)

(式(8)中、 R_1 、 R_2 、 L_1 、 L_2 、 M_1 、 n および m は式(1)と同じである。)

【請求項3】 前記側鎖型高分子液晶性物質の重量平均分子量が、2,000～100,000であることを特徴とする請求項1または2記載の液晶フィルム。

【請求項 4】 前記側鎖型高分子液晶性物質を液晶材料中に少なくとも 10 質量%以上、かつ前記 2 官能性低分子液晶性物質を少なくとも 5 質量%以上含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の液晶フィルム。

【請求項 5】 前記液晶材料中に光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載の液晶フィルム。

【請求項 6】 前記液晶材料を配向基板上に展開し、当該液晶材料を配向させた後、光照射および／または加熱処理することにより当該配向状態を固定化してなるフィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載の液晶フィルム。

【請求項 7】 前記配向状態が、ネマチック配向、ネマチックハイブリッド配向、またはスメクチック配向のいずれかの配向状態を固定化したものであることを特徴とする請求項 6 記載の液晶フィルム。

【請求項 8】 請求項 1 記載の液晶フィルムからなる光学用フィルム。

【請求項 9】 $\lambda/2$ フィルム、 $\lambda/4$ フィルム、色補償フィルム、位相差フィルム、または視野角改良フィルムのいずれかであることを特徴とする請求項 8 記載の光学用フィルム。

【請求項 10】 請求項 8 または 9 記載の光学用フィルムを搭載したことを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶フィルムおよび当該フィルムを搭載した液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、液晶材料を光学用途に適用するための研究開発が活発に行われており、液晶材料を配向してフィルム化した液晶フィルムは、液晶ディスプレイの色補償用途や視野角拡大用途などに実用化されている。

液晶材料をフィルム化する方法としては種々の方法が知られている。例えば、配向能を有する基板上に液晶性高分子物質の薄膜を形成せしめた後、ガラス転移点 T_g 以上の温度に加熱して液晶を配向させた後、急冷することで液晶配向を固定化し、液晶フィルムを作成する方法（例えば、特許文献1参照。）が挙げられる。この方法は、主鎖型、側鎖型双方の液晶性高分子物質に適用することができるものの、 T_g の高い主鎖型液晶性高分子物質では、液晶を配向させる温度が高くなるため、プロセス負荷が大きくなることや配向能を持つ基板に限られるなどの問題がある。また、 T_g の低い側鎖型高分子液晶性物質では、作成後の液晶フィルムの耐熱性に問題があり、 T_g 近くの温度になることで、液晶配向が乱れてしまうという欠点がある。

【0003】

別の方法として、反応性基を有する液晶性低分子物質を配向基板を備えた液晶セルに封入した後、液晶発現温度に加熱して液晶配向させ、次いでこれを光や熱などの外部刺激によって液晶配向を重合固定化して液晶フィルムを作成する方法（例えば、特許文献2参照。）が挙げられる。この方法では、配向させる液晶が低分子物質であるが故に、流動性や複屈折などの物性の温度依存性が大きいいため作成後の液晶フィルムのパラメータの制御が難しく、また重合後の液晶も側鎖型高分子液晶性物質と類似の構造となるため、 T_g が充分上昇せず、液晶フィルムの耐熱性に問題があることが多い。

【0004】

また、液晶配向を外部刺激によって重合固定化する方法として、液晶性高分子物質と反応性低分子物質の混合物を液晶配向させた後、外部刺激を与えて、反応硬化させる方法（例えば、特許文献3参照。）が報告されているが、反応性低分子物質と液晶性高分子物質との反応は充分には進まないため、依然 T_g が充分な程度に上昇せず、液晶フィルムの耐熱性に問題のあることが多い。

【0005】

その点、側鎖型などの T_g が比較的低い液晶性高分子物質に直接反応性基を導入し、その反応性基を液晶配向後、光や熱などの外部刺激によって反応架橋させることで、 T_g を上昇させる方法（例えば、特許文献4参照。）が最も優れてい

ると言える。しかし、この方法では、反応性基を有する側鎖型高分子液晶性物質の合成が困難であるという問題がある。例えば、高分子構造を先に構築しておいて反応性基を導入する場合には、反応性基の導入量が不十分になり易い。一方、反応性基を2つ持つモノマーの片方の反応性基を重合して、反応性基を有する側鎖型高分子液晶性物質を合成する方法では、残す方の反応性基の反応性を最初に反応させる方の反応性基より低くしておく必要があり、液晶配向後の反応性基の反応が不十分になり易いという問題がある。

また、反応架橋時に、側鎖型高分子液晶性物質だけでは、反応部位の移動が困難な場合があり、十分な架橋反応が進行しない場合があるという問題がある。

【0006】

【特許文献1】

特開平3-9321号公報

【特許文献2】

特開平8-21915号公報

【特許文献3】

特開平10-120640号公報

【特許文献4】

特開2000-319527号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決した耐熱性に優れた液晶フィルムおよび当該フィルムを搭載した液晶表示素子を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

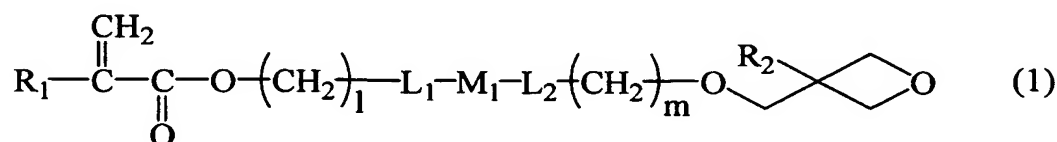
本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、液晶配向構造の固定化の際の反応性に優れた反応性基を有する新規化合物を重合して得られる側鎖型高分子液晶性物質と、該反応性基を2個以上有する2官能性低分子液晶性物質とを含有する液晶材料を用い、当該液晶材料の配向状態を固定化することにより耐熱性に優れた液晶フィルムを提供するものである。

【0009】

すなわち本発明の第1は、式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物の(メタ)アクリル部位を単独重合、または当該化合物と他の(メタ)アクリル化合物とを共重合して得られる側鎖型高分子液晶性物質と、式(2)で表される2個のオキセタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質とを少なくとも含有する液晶材料の配向状態を固定化して成る液晶フィルムに関する。

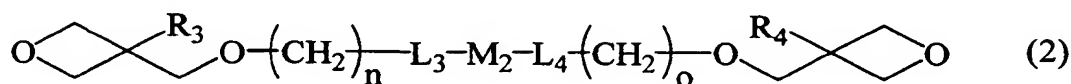
【0010】

【化6】



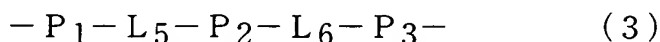
【0011】

【化7】



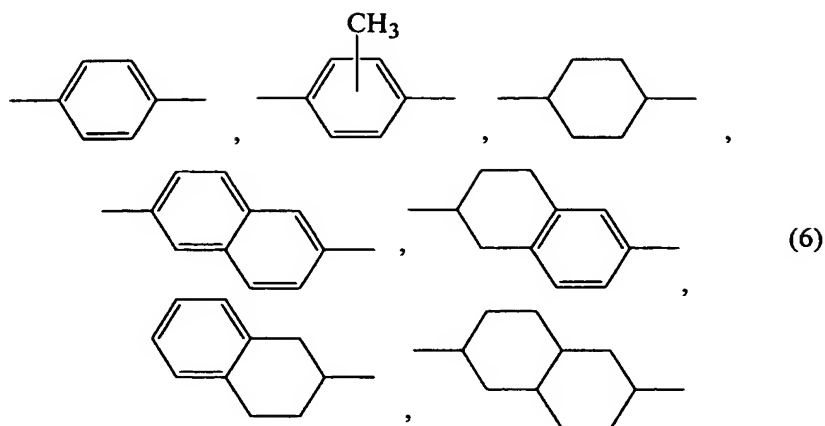
【0012】

ただし、式(1)および式(2)中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ個別に水素、メチル基またはエチル基を表し、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、または $-\text{CO}-\text{O}-$ のいずれかを表し、 M_1 および M_2 はそれぞれ個別に式(3)、式(4)または式(5)で表されるいずれかであり、 l 、 m 、 n および o はそれぞれ個別に0~10の整数を示し、また式(3)、(4)および(5)中、 P_1 および P_2 はそれぞれ個別に式(6)から選ばれる基を表し、 P_3 は式(7)から選ばれる基を表し、 L_5 および L_6 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{O}-$ を表す。



【0013】

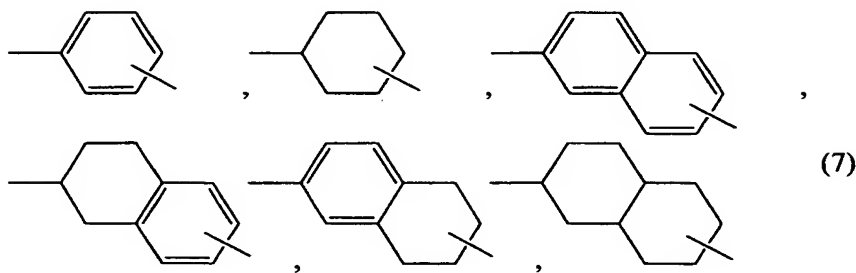
【化8】



(6)

【0014】

【化9】



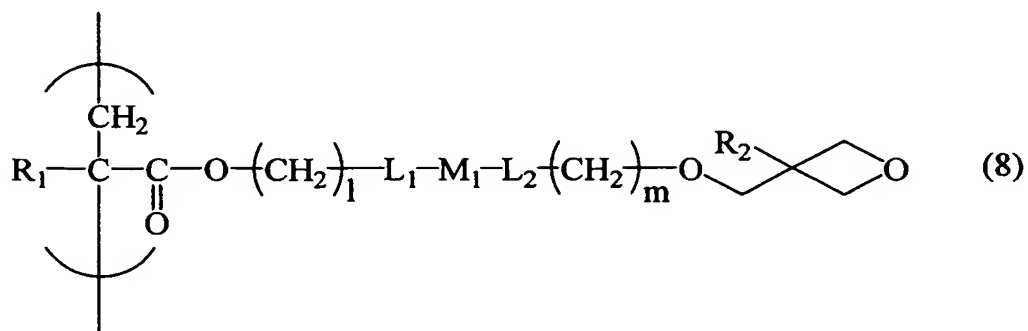
(7)

【0015】

また本発明は、前記記載の液晶フィルムにおいて、前記側鎖型高分子液晶性物質が、式(8)で表されるユニットを5～100モル%含むことを特徴とする液晶フィルムに関する。

【0016】

【化10】



(8)

【0017】

また本発明は、前記記載の液晶フィルムにおいて、前記側鎖型高分子液晶性物質の重量平均分子量が、2,000～100,000であることを特徴とする液晶フィルムに関する。

また本発明は、前記記載の液晶フィルムにおいて、前記側鎖型高分子液晶性物質を液晶材料中に少なくとも10質量%以上、かつ前記2官能性低分子液晶性物質を少なくとも5質量%以上含有することを特徴とする液晶フィルムに関する。

また本発明は、前記記載の液晶フィルムにおいて、前記液晶材料中に光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含むことを特徴とする液晶フィルムに関する。

また本発明は、前記記載の液晶フィルムにおいて、前記液晶材料を配向基板上に展開し、当該液晶材料を配向させた後、光照射および／または加熱処理することにより当該配向状態を固定化してなるフィルムであることを特徴とする液晶フィルムに関する。

また本発明は、前記記載の液晶フィルムにおいて、前記配向状態が、ネマチック配向、ネマチックハイブリッド配向、またはスメクチック配向のいずれかの配向状態を固定化したものであることを特徴とする液晶フィルムに関する。

【0018】

また本発明は、前記記載の液晶フィルムからなる光学用フィルムに関する。

また本発明は、前記記載の光学用フィルムが、 $\lambda/2$ フィルム、 $\lambda/4$ フィルム、色補償フィルム、位相差フィルム、または視野角改良フィルムのいずれかであることを特徴とする光学用フィルムに関する。

さらに本発明は、前記記載の光学用フィルムを搭載したことを特徴とする液晶表示素子に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

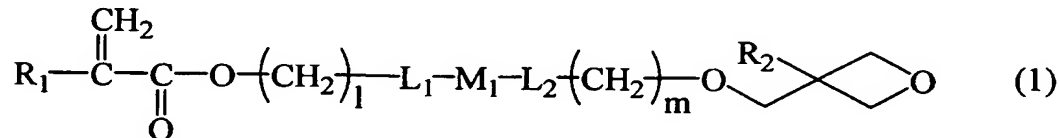
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物の(メタ)アクリル部位を単独重合、若しくは他の(メタ)アクリル化合物と

共重合して得られる側鎖型高分子液晶性物質と、式(2)で表される2個のオキセタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質とを含有する液晶材料を用い、当該液晶材料の配向状態を固定化して形成したことを特徴とする液晶フィルムである。

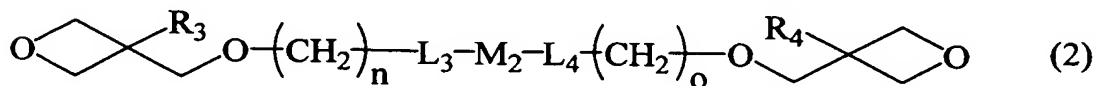
【0020】

【化11】



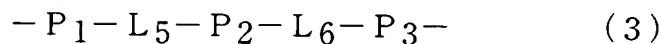
【0021】

【化12】



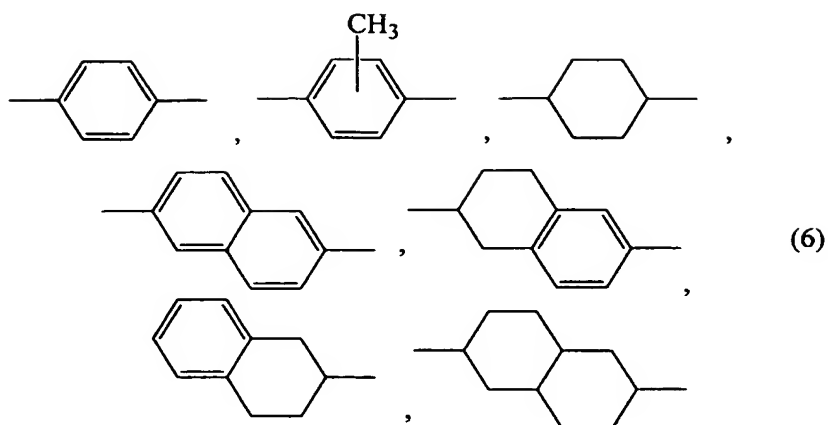
【0022】

ただし、上記式(1)および式(2)中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ個別に水素、メチル基またはエチル基を表し、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}-$ 、または $-\text{C}-\text{O}-$ のいずれかを表し、 M_1 および M_2 はそれぞれ個別に式(3)、式(4)または式(5)で表されるいずれかであり、 l 、 m 、 n および o はそれぞれ個別に0~10の整数を示し、また式(3)、(4)および(5)中、 P_1 および P_2 はそれぞれ個別に式(6)から選ばれる基を表し、 P_3 は式(7)から選ばれる基を表し、 L_5 および L_6 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}-$ または $-\text{C}-\text{O}-$ を表す。



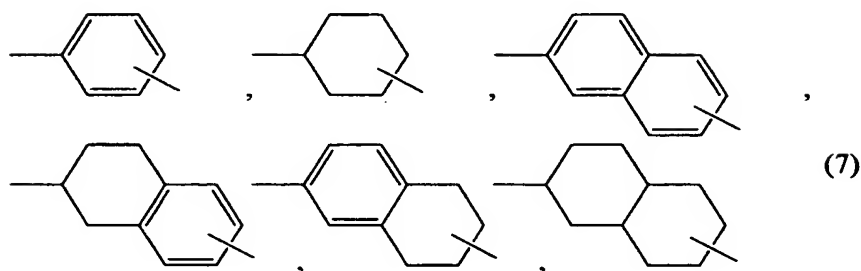
【0023】

【化13】



【0024】

【化14】



【0025】

本発明で用いるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物は、芳香族エステルなどからなるメソゲン部分とそれに結合した炭化水素鎖からなるスペーサー部分と、片末端の反応性オキセタニル基、他方の片末端を（メタ）アクリル基を構成単位として含み、この化合物の（メタ）アクリル基を単独もしくは他の（メタ）アクリル化合物と共重合して得られる高分子物質が液晶性を示すことを特徴とする化合物である。

【0026】

まず構成単位について説明する。

本発明におけるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物のメソゲン部分は、式（1）における「 $-L_1-M_1-L_2-$ 」で表され、さらに M_1 は、「 $-P_1-L_5-P_2-L_6-P_3-$ 」、「 $-P_1-L_5-P_3-$ 」または「 $-P_3-$ 」で表される。当該メソゲン部分は、1個ないし3個の芳香環またはシクロヘキサン環が

、直接結合（単結合）、エーテル結合（ $-O-$ ）あるいはエステル結合（ $-CO-O-$ ）を介して、スペーサ部分、オキセタニル基あるいは（メタ）アクリル基と結合した構造を有している。

【0027】

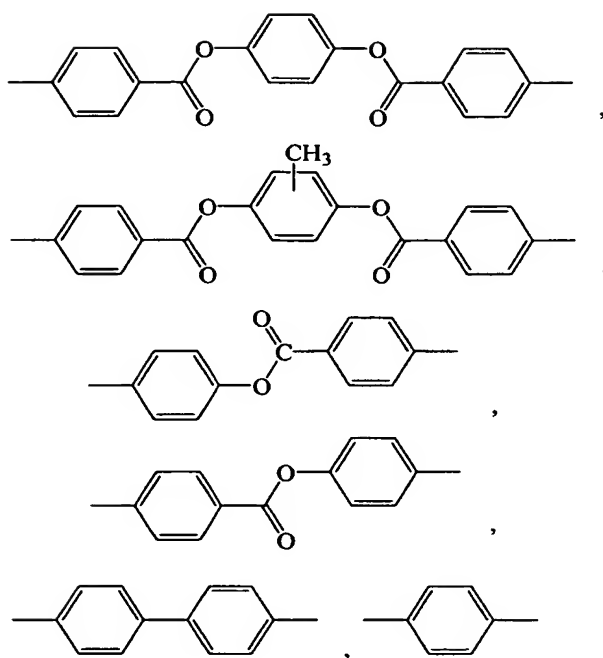
式（1）、（3）、（4）および（5）において、 L_1 および L_2 はそれぞれ個別に、単結合（ここでは、 L で表される基を介さずに直接両側の基が結合する場合を意味する。）、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ のいずれかを表し、 L_5 および L_6 は、それぞれ個別に、単結合（ここでは、 L で表される基を介さずに直接両側の基が結合する場合を意味する。）、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-CO-O-$ のいずれかを表し、 P_1 および P_2 は、それぞれ個別に前記した式（6）から選ばれるいずれかの基を表し、また P_3 は前記した式（7）の中から選ばれるいずれかの基を表す。

【0028】

本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物のメソゲン部分としては、前記した各種の組み合わせから任意に選択することができるが、下記式で表される構造の基が特に好ましい例として挙げることができる。

【0029】

【化15】



【0030】

式(1)中の「 $-(CH_2)_1-$ 」および「 $-(CH_2)_m-$ 」で表されるスペーサー部分は、単結合(ここでは、1またはmが0の場合を意味する。)または炭素数が1~10(すなわち、1またはmが1~10)の2価の直鎖状炭化水素基である。目的とする化合物が液晶性を示す場合、メソゲン部分とオキシタニル基部分および(メタ)アクリル基部分がスペーサー部分を介さず直接結合(単結合)していてもよく、エーテル結合($-O-$)あるいはエステル結合($-CO-O-$)を介して結合していてもよい。一般に、メソゲン部分と(メタ)アクリル基部分の間のスペーサー部分が、短すぎると液晶性を発現する温度領域が狭くなることがあり、長い場合には、液晶フィルムとした場合の耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。これらのことからメソゲン部分と(メタ)アクリル基部分の間のスペーサー部分の炭素数は通常1~8、好ましくは2~6であることが望ましい。また、メソゲン部分とオキシタニル基部分の間のスペーサー部分は、長すぎると液晶フィルムとした場合の耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。そこでメソゲン部分とオキシタニル基部分の間のスペーサー部分の炭素数は通常0~6、好ましくは0~4であることが望ましい。ここで炭素数0とは、メソゲン部分とオキシタニル

基部分が直接単結合でつながっている場合を指す。

【0031】

本発明において用いられるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物の片末端は反応性オキセタニル基であり、他方の片末端は（メタ）アクリル基である。カチオン重合性基であるオキセタニル基と、ラジカル重合性またはアニオン重合性の（メタ）アクリル基の両方を有する2官能性のモノマーとすることにより、ラジカル重合またはアニオン重合で（メタ）アクリル基のみを重合することが可能となり、カチオン重合性基であるオキセタニル基を持つ側鎖型高分子液晶性物質を得ることができる。すなわち、重合性反応基としてカチオン以外の条件では反応性が低いオキセタニル基をカチオン重合性基として用いることにより、ラジカル重合もしくはアニオン重合でまず（メタ）アクリル基を重合させて側鎖型液晶性高分子化合物を合成する。側鎖型液晶性高分子化合物は主鎖型液晶性高分子と比べてT_gが低いため配向し易く、容易に低い温度で配向することができる。側鎖型液晶性高分子化合物を配向処理した後、次にカチオンの存在でオキセタニル基を重合（硬化／架橋）させることで、T_gが上昇し、耐熱性や機械的強度が向上した液晶フィルムを作成することができる。

【0032】

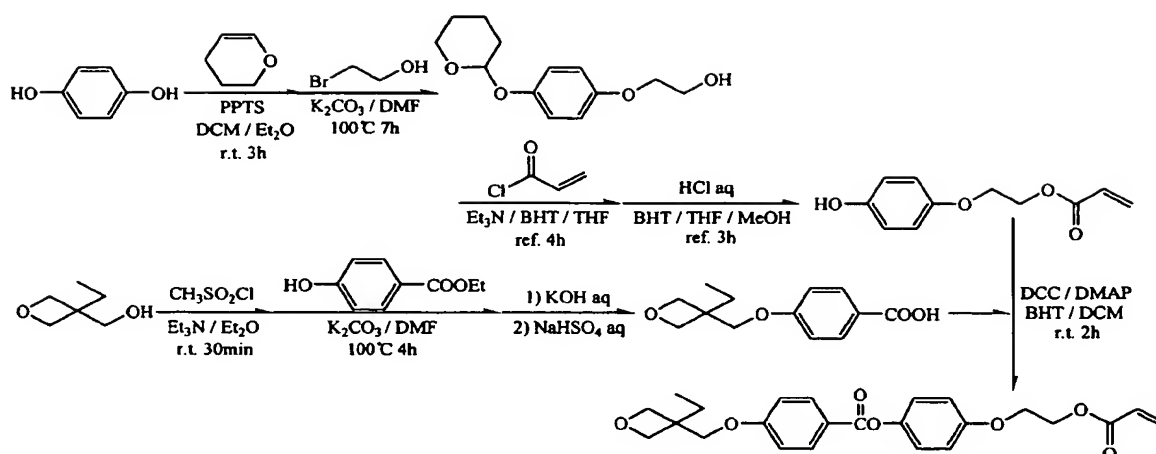
本発明において用いられるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物の合成法は特に制限されるものではなく、通常の有機化学合成法で用いられる方法を適用することによって合成することができる。

例えば、ウィリアムソンのエーテル合成や、縮合剤を用いたエステル合成などの手段でオキセタニル基を持つ部位と（メタ）アクリル基を持つ部位をつなげることで、オキセタニル基と（メタ）アクリル基の2つの反応性官能基を持つオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物を合成することができる。

具体的一例を挙げれば、次に示す工程により本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物を合成することができる。

【0033】

【化 16】



【0034】

上記式中、略号はそれぞれ下記を表す。

DCC: 1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド

DMAP: (ジメチルアミノ) ピリジン

DCM: ジクロロメタン

PPTS: ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸

THF: テトラヒドロフラン

DMF: ジメチルホルムアミド

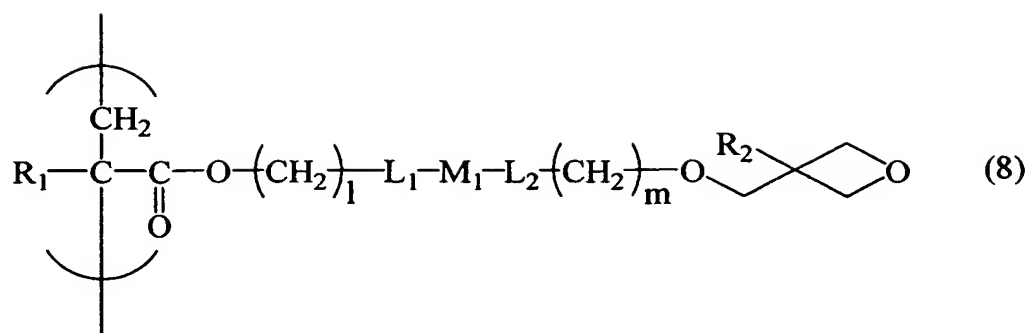
BHT: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

【0035】

本発明において、式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物の(メタ)アクリル基を単独重合、若しくは他の(メタ)アクリル化合物と共重合することにより下記式(8)で表されるユニットを含む側鎖型高分子液晶化合物が得られる。

【0036】

【化 17】



【0037】

式(8)で表されるユニットを含む側鎖型高分子液晶化合物は、式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物の(メタ)アクリル基部分をラジカル重合またはアニオン重合で単独もしくは他の(メタ)アクリル化合物と共重合することにより容易に合成することができる。重合条件は特に限定されるものではなく、通常の方法を採用することができる。

【0038】

ラジカル重合の例としては、式(1)で表される(メタ)アクリル化合物および必要により用いられる共重合用の他の(メタ)アクリル化合物をジメチルホルムアミド(DMF)などの溶媒に溶かし、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)や過酸化ベンゾイル(BPO)などを開始剤として、60~110℃で数時間反応させる方法が挙げられる。また、液晶相を安定に出現させるために、臭化銅(I)/2, 2'-ビピリジル系やTEMPO系などを開始剤としたリビングラジカル重合を行い、分子量分布を制御する方法も有効である。これらのラジカル重合は厳密に脱酸素条件で行う必要がある。

【0039】

アニオン重合の例としては、式(1)で表される(メタ)アクリル化合物および必要により用いられる共重合用の他の(メタ)アクリル化合物をテトラヒドロフラン(THF)などの溶媒に溶かし、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、グリニャール試薬などの強塩基を開始剤として、反応させる方法が挙げられる。また、開始剤や反応温度を最適化することでリビングアニオン重合とし、分子量分布を制御することもできる。これらのアニオン重合は、厳密に脱水かつ

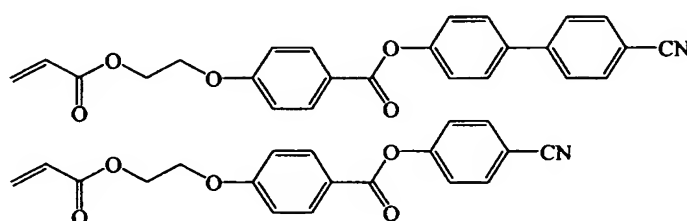
脱酸素条件で行う必要がある。

【0040】

また、このとき共重合する（メタ）アクリル化合物は特に限定されるものではなく、合成される高分子物質が液晶性を示せば何でもよいが、合成される高分子物質の液晶性を高めるため、メソゲン基を有する（メタ）アクリル化合物が好ましい。下記式で示されるような（メタ）アクリル化合物が特に好ましい。

【0041】

【化18】



【0042】

側鎖型高分子液晶性物質は、式（8）で表されるユニットを5～100モル%含むものが好ましく、10～100モル%含むものが特に好ましい。また、側鎖型高分子液晶性物質は、重量平均分子量が2,000～100,000であるものが好ましく、5,000～30,000のものが特に好ましい。

【0043】

本発明で用いる2個のオキセタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質は、芳香族エステルなどからなるメソゲン部分と、場合によってはそれに結合した炭化水素鎖からなるスペーサー部分と、両末端に反応性のオキセタニル基を構成単位として含み、液晶性を示すことを特徴とする化合物である。

まず、構成単位について説明する。

本発明における2個のオキセタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質のメソゲン部分は、式（2）における「 $-M_2-$ 」で表され、さらに M_2 は、「 $-P_1-L_5-P_2-L_6-P_3-$ 」、「 $-P_1-L_5-P_3-$ 」または「 $-P_3-$ 」で表される。当該メソゲン部分は、1個ないし3個の芳香環またはシクロヘキサン環が、直接結合（単結合）、エーテル結合（ $-O-$ ）あるいはエステル結合（ $-COO-$ ）を介して、スペーサー部分、オキセタニル基と結合した構造を有している。

【0044】

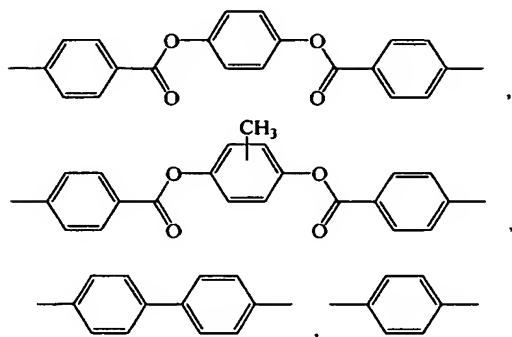
式(2)、(3)、(4)および(5)において、 L_3 および L_4 はそれぞれ個別に、単結合（ここでは、 L で表される基を介さずに直接両側の基が結合する場合を意味する。）、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ のいずれかを表し、 L_5 および L_6 は、それぞれ個別に、単結合（ここでは、 L で表される基を介さずに直接両側の基が結合する場合を意味する。）、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-CO-O-$ のいずれかを表し、 P_1 および P_2 は、それぞれ個別に前記した式(6)から選ばれるいずれかの基を表し、また P_3 は前記した式(7)の中から選ばれるいずれかの基を表す。

【0045】

本発明の2個のオキシタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質のメソゲン部分としては、前記した各種の組み合わせから任意に選択することができるが、下記式で表される構造の基が特に好ましい例として挙げるることができる。

【0046】

【化19】



【0047】

式(2)中の「 $-(CH_2)_n-$ 」および「 $-(CH_2)_o-$ 」で表されるスペーサー部分は、単結合（ここでは、 n または o が0の場合を意味する。）または炭素数が1～10（すなわち、 n または o が1～10）の2価の直鎖状炭化水素基である。目的とする化合物が液晶性を示す場合、メソゲン部分とオキシタニル基部分がスペーサー部分を介さずに直接結合（単結合）していてもよく、エーテル結合（ $-O-$ ）あるいはエステル結合（ $-CO-O-$ ）を介して結合していてもよい。一般に、メソゲン部分とオキシタニル基部分の間のスペーサー部分が、短すぎる

と液晶性を発現する温度領域が狭くなることがあり、長い場合には、液晶フィルムとした場合の耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。これらのことからメソゲン部分とオキシタニル基部分の間のスペーサー部分の炭素数は通常 0～8、好ましくは 2～6 であることが望ましい。ここで炭素数 0 とは、メソゲン部分とオキシタニル基部分が直接単結合でつながっている場合を指す。

【0048】

本発明において用いられるオキシタニル基を 2 個有する 2 官能性低分子液晶性物質の両末端は、カチオン重合性基である反応性オキシタニル基となっている。このオキシタニル基は、フィルム形成時に、オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性高分子のオキシタニル基と架橋反応が可能で、2 官能性低分子液晶性物質は低分子であるため、高分子に比べて反応性が高く、架橋密度を上げることができ、フィルムの耐熱性や機械的強度を高めることができる。

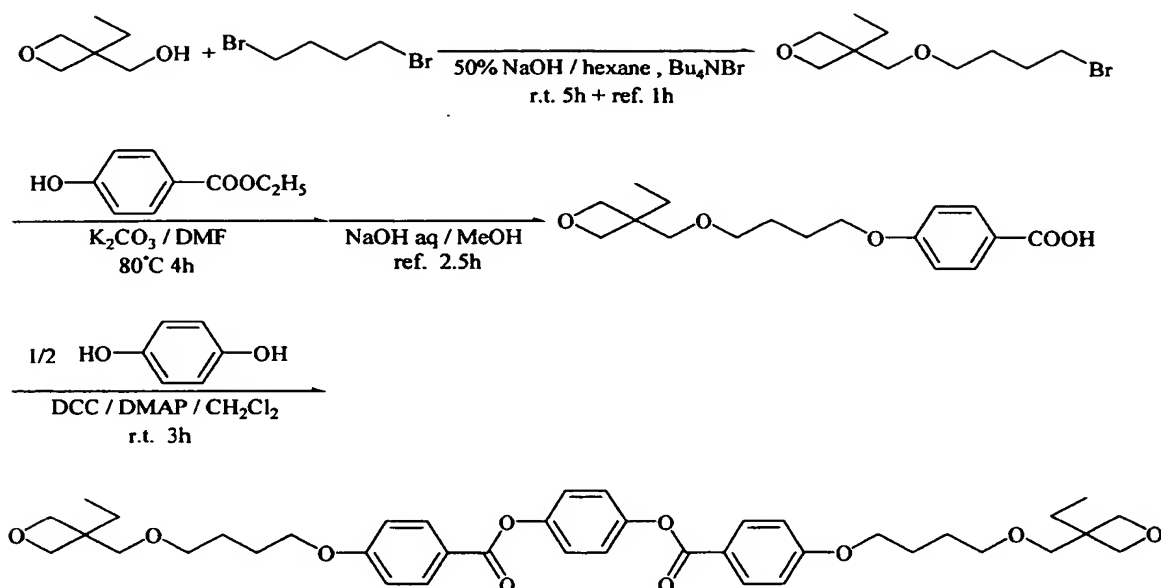
本発明において用いられるオキシタニル基を 2 個有する 2 官能性低分子液晶性物質の合成法は特に制限されるものではなく、通常の有機化学合成法で用いられる方法を適用することによって合成することができる。

例えば、ウィリアムソンのエーテル合成や、縮合剤を用いたエステル合成などの手段でオキシタニル基を持つ部位とメソゲン部位をつなげることで、オキシタニル基を 2 個有する 2 官能性低分子液晶性物質を合成することができる。

具体的一例を挙げれば、次に示す工程により本発明のオキシタニル基を 2 個有する 2 官能性低分子液晶性物質を合成することができる。

【0049】

【化 20】



【0050】

上記式中、略号はそれぞれ下記を表す。

DCC: 1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド

DMAP: (ジメチルアミノ) ピリジン

【0051】

次に、本発明の側鎖型高分子液晶性物質と2官能性低分子液晶性物質とを含む液晶材料について説明する。

本発明において用いられる液晶材料は、前記の側鎖型高分子液晶性物質を少なくとも10質量%以上、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上含み、前記の2官能性低分子液晶性物質を少なくとも5質量%以上、好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上含む高分子液晶組成物である。側鎖型高分子液晶性物質の含有量が10質量%未満もしくは、2官能性低分子液晶性物質の含有量が5質量%未満では組成物中に占める重合性基濃度もしくは2官能性低分子液晶性物質の濃度が低くなり、重合後の機械的強度が不十分となるため好ましくない。

【0052】

本発明で用いる液晶材料においては、前記側鎖型高分子液晶性物質の他に、液晶性を損なわずに混和し得る種々の化合物を含有することができる。含有するこ

とができる化合物としては、オキシタニル基、エポキシ基、ビニルエーテル基などのカチオン重合性官能基を有する化合物、フィルム形成能を有する各種の高分子物質、ネマチック液晶性、コレステリック液晶性あるいはディスコティック液晶性を示す各種の低分子液晶性化合物や高分子液晶性化合物などが挙げられる。

【0053】

前記液晶材料は配向処理された後、オキシタニル基をカチオン重合させて架橋することにより、当該液晶状態が固定化される。これにより、液晶フィルムの耐熱性が向上する。従って、カチオン重合を容易かつ速やかに進行させるため、液晶材料中に、光や熱などの外部刺激でカチオンを発生する光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含有させておくことが好ましい。また必要によっては各種の増感剤を併用してもよい。

【0054】

光カチオン発生剤とは、適当な波長の光を照射することによりカチオンを発生できる化合物を意味し、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系などを例示することが出来る。これら化合物の対イオンとしては、アンチモネート、フォスフェート、ボレートなどが好ましく用いられる。具体的な化合物としては、 $Ar_3S^+SbF_6^-$ 、 $Ar_3P^+BF_4^-$ 、 $Ar_2I^+PF_6^-$ （ただし、 Ar はフェニル基または置換フェニル基を示す。）などが挙げられる。また、スルホン酸エステル類、トリアジン類、ジアゾメタン類、 β -ケトスルホン、イミノスルホナート、ベンゾインスルホナートなども用いることができる。

【0055】

増感剤とは、適当な波長の光を照射することで、自らが光励起を受けた後、エネルギー移動で光カチオン発生剤を活性化することができる化合物を意味し、たとえば、フェノチアジン、アントラセン、ピレン、ベンゾフェノン、チオキサントン、フルオレノン、アントラキノンなどがある。これらは、光カチオン発生剤と組み合わせて用いることで、より少ない光照射量で効率的にカチオンを発生させることができる。

【0056】

熱カチオン発生剤とは、適当な温度に加熱されることによりカチオンを発生で

きる化合物であり、例えば、ベンジルスルホニウム塩類、ベンジルアンモニウム塩類、ベンジルピリジニウム塩類、ベンジルホスホニウム塩類、ヒドラジニウム塩類、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、アミンイミド類、五塩化アンチモン―塩化アセチル錯体、ジアリールヨードニウム塩―ジベンジルオキシ銅、ハロゲン化ホウ素―三級アミン付加物などを挙げることができる。

【0057】

これらのカチオン発生剤の液晶材料中への添加量は、用いる側鎖型高分子液晶性物質を構成するメソゲン部分やスペーサ部分の構造や、オキセタニル基当量、液晶の配向条件などにより異なり、また液晶組成物の相挙動に影響を与えるため一概には言えないが、側鎖型高分子液晶性物質に対し、通常100質量ppm～20質量%、好ましくは1000質量ppm～10質量%、より好ましくは0.2質量%～7質量%、最も好ましくは0.5質量%～5質量%の範囲である。100質量ppmよりも少ない場合には、発生するカチオンの量が十分でなく重合が進行しないおそれがあり、また20質量%よりも多い場合には、液晶フィルム中に残存するカチオン発生剤の分解残存物等が多くなり耐光性などが悪化するおそれがあるため好ましくない。

本発明の液晶材料はこれらの総体としてみた場合、液晶相（望ましくはネマチック相）を持ち、架橋時にその配向状態を維持している必要がある。

【0058】

次に、本発明の液晶材料（高分子液晶組成物）を用いた液晶フィルムの製造方法について説明する。液晶フィルムの製造方法としてはこれらに限定されるものではないが、液晶材料を配向基板上に展開し、当該液晶材料を配向させた後、光照射および／または加熱処理することにより当該配向状態を固定化することにより製造することができる。

【0059】

まず、本発明の液晶材料を配向基板上に展開し、当該液晶材料を配向させる。

配向基板としては、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース等のフィルムが例示でき

る。これらのフィルムは製造方法によっては、該液晶材料に対して十分な配向能を示し、そのまま配向基板として用いることができるものもあるが、多くはラビング、延伸、偏光照射、斜め光照射などの操作を行うことで配向能を発現もしくは強化させて用いる。またこれらの基板フィルム上に、ポリイミド、ポリビニルエーテル、ポリビニルシンナメートなどの公知の配向膜を設けて、ラビング、延伸、偏光照射、斜め光照射などの操作を行うことで配向能を発現することもできる。

【0060】

配向基板が光学的に等方でない、あるいは得られる液晶フィルムが最終的に目的とする使用波長領域において不透明である、もしくは配向基板の膜厚が厚すぎて実際の使用に支障を生じるなどの問題がある場合、配向基板上で形成された形態から、光学的に等方な、あるいは得られる液晶フィルムが最終的に目的とする使用波長領域において透明なフィルム、もしくは液晶フィルムを液晶セルなどに貼合するまでの間、仮に支持しておくためのフィルムに転写した形態も使用しうる。転写方法としては公知の方法を採用することができる。例えば、特開平4-57017号公報や特開平5-333313号公報に記載されているように液晶フィルム層を粘着剤もしくは接着剤を介して、配向基板とは異なる基板を積層した後に、必要により粘着剤もしくは接着剤をつかって表面の硬化処理を施し、該積層体から配向基板を剥離することで液晶フィルムのみを転写する方法等を挙げることができる。

【0061】

前記の配向基板と異なる基板としては、例えばフジタック（富士写真フィルム社製品）、コニカタック（コニカ社製品）などのトリアセチルセルロースフィルム、TPXフィルム（三井化学社製品）、アートンフィルム（JSR社製品）、ゼオネックスフィルム（日本ゼオン社製品）、アクリプレンフィルム（三菱レイヨン社製品）などの透明フィルムや、シリコン処理を施したり、表面に易剥離層を設けたりしたポリエチレンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。また必要によっては、偏光フィルムに直接転写することも可能である。

転写に使用する粘着剤もしくは接着剤は、光学グレードのものであれば特に制

限はなく、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系など一般に用いられているものを用いることができる。

【0062】

液晶材料を配向基板上に展開して液晶材料層を形成する方法としては、液晶材料を熔融状態で直接配向基板上に塗布する方法や、液晶材料の溶液を配向基板上に塗布後、塗膜を乾燥して溶媒を留去させる方法が挙げられる。

溶液の調製に用いる溶媒に関しては、本発明の液晶材料を溶解でき適当な条件で留去できる溶媒であれば特に制限はなく、一般的にアセトン、メチルエチルケトン、イソホロンなどのケトン類、ブトキシエチルアルコール、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノールなどのエーテルアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、乳酸エチルなどのエステル類、フェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系などやこれらの混合系が好ましく用いられる。また、配向基板上に均一な塗膜を形成するために、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤などを溶液に添加してもよい。

【0063】

液晶材料を直接塗布する方法でも、溶液を塗布する方法でも、塗布方法については、塗膜の均一性が確保される方法であれば、特に限定されることはなく公知の方法を採用することができる。例えば、スピンコート法、ダイコート法、カーテンコート法、ディップコート法、ロールコート法などが挙げられる。

液晶材料の溶液を塗布する方法では、塗布後に溶媒を除去するための乾燥工程を入れることが好ましい。この乾燥工程は、塗膜の均一性が維持される方法であれば、特に限定されることなく公知の方法を採用することができる。例えば、ヒーター（炉）、温風吹きつけなどの方法が挙げられる。

【0064】

続いて、配向基板上に形成された液晶材料層を、熱処理などの方法で液晶配向を形成し、光照射および／または加熱処理で硬化を行い固定化する。最初の熱処

理では、使用した液晶材料の液晶発現温度範囲に加熱することで、該液晶材料が本来有する自己配向能により液晶を配向させる。熱処理の条件としては、用いる液晶材料の液晶相挙動温度（転移温度）により最適条件や限界値が異なるため一概には言えないが、通常10～250℃、好ましくは30℃～160℃の範囲であり、該液晶材料のT_g以上の温度、さらに好ましくはT_gより10℃以上高い温度で熱処理するのが好ましい。あまり低温では、液晶配向が十分に進行しないおそれがあり、また高温では液晶材料中のカチオン重合性反応基や配向基板に悪影響を与えるおそれがある。また、熱処理時間については、通常3秒～30分、好ましくは10秒～10分の範囲である。3秒より短い熱処理時間では、液晶配向が十分に完成しないおそれがあり、また30分を超える熱処理時間では、生産性が悪くなるため、どちらの場合も好ましくない。

【0065】

該液晶材料層を熱処理などの方法で液晶配向を形成したのち、液晶配向状態を保ったまま液晶材料を組成物中のカチオン重合性反応基の重合反応により硬化させる。硬化工程は、完成した液晶配向を硬化（架橋）反応により液晶配向状態を固定化し、より強固な膜に変性することを目的にしている。

【0066】

本発明の液晶材料はカチオン重合性反応基を持つため、その反応基の重合（架橋）には、カチオン重合開始剤（カチオン発生剤）を用いるのが好ましいことは前述のとおりである。また、重合開始剤としては、熱カチオン発生剤より光カチオン発生剤の使用が好ましい。

光カチオン発生剤を用いた場合、光カチオン発生剤の添加後、液晶配向のための熱処理までの工程を暗条件（光カチオン発生剤が解離しない程度の光遮断条件）で行えば、液晶材料は配向段階までは硬化することなく、十分な流動性をもって液晶配向することができる。この後、適当な波長の光を発する光源からの光を照射することによりカチオンを発生させ、液晶材料層を硬化させる。

【0067】

光照射の方法としては、用いる光カチオン発生剤の吸収波長領域にスペクトルを有するようなメタルハライドランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンラン

プ、アークランプ、レーザーなどの光源からの光を照射し、光カチオン発生剤を開裂させる。1平方センチメートルあたりの照射量としては、積算照射量として通常1～2000mJ、好ましくは10～1000mJの範囲である。ただし、光カチオン発生剤の吸収領域と光源のスペクトルが著しく異なる場合や、液晶材料自身に光源波長の吸収能がある場合などはこの限りではない。これらの場合には、適当な光増感剤や、吸収波長の異なる2種以上の光カチオン発生剤を混合して用いるなどの方法を採用することもできる。

光照射時の温度は、該液晶材料が液晶配向をとる温度範囲である必要がある。また、硬化の効果を充分にあげるためには、該液晶材料のT_g以上の温度で光照射を行うのが好ましい。

【0068】

以上のような工程により製造した液晶材料層は、充分強固な膜となっている。具体的には、硬化反応によりメソゲンが3次元的に結合され、硬化前と比べて耐熱性（液晶配向保持の上限温度）が向上するのみでなく、耐スクラッチ性、耐磨耗性、耐クラック性などの機械的強度に関しても大幅に向上する。本発明は、容易に液晶配向という緻密な配向を制御し、熱的・機械的強度の向上を果たすという、相反する目的を同時に達成できる方法を提供する意味で、工業的な意義が大きい。

【0069】

液晶配向が固定化された液晶材料層は、配向基板上に形成されたままの形態（配向基板／（配向膜）／液晶フィルム）、配向基板上とは異なる透明基板フィルム等に液晶フィルムを転写した形態（透明基板フィルム／液晶フィルム）、または液晶フィルム単層形態（液晶フィルム）で光学用フィルムとして用いることができる。

【0070】

液晶材料の成分である側鎖型高分子液晶性物質やその他の化合物の構造を適宜選定することにより、本発明の液晶材料層が取りうる液晶配向状態を制御することができる。本発明の液晶材料層は、例えば、ネマチック配向、ネマチックハイブリッド配向、スメクチック配向などを形成することができ、それぞれの配向を

固定化した光学用フィルムを製造することが可能である。

【0071】

本発明の液晶フィルムは特に光学用フィルムとして好適に用いることができ、例えば $\lambda/2$ フィルム、 $\lambda/4$ フィルム、色補償フィルム、位相差フィルム、視野角改良フィルム等として各種液晶表示素子に搭載することができる。

当該光学用フィルムは、その配向構造によって様々な用途があり、ネマチック配向もしくはネマチックハイブリッド配向をとるフィルムは、特に、位相差フィルム、視野角改良フィルムとして好ましく用いられる。

例えば、ネマチック配向を固定化した光学用フィルムは位相差フィルムとして機能し、STN型、TN型、OCB型、HAN型等の透過または反射型液晶表示装置の補償板として使用できる。スメクチック配向を固定化したフィルムは回折フィルムなどに利用できる。ネマチックハイブリッド配向を固定化したフィルムは、正面から見たときのリタデーションを利用して、位相差フィルムや波長板として利用でき、リタデーションの視角依存性の非対称性を生かして、TN型液晶表示装置の視野角改善フィルムに利用できる。

【0072】

【発明の効果】

新規なオキシタニル基を有する（メタ）アクリル化合物を単独もしくは、他の（メタ）アクリル化合物と共重合して得られる側鎖型高分子液晶性物質と、新規な2個以上のオキシタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質とを含有する液晶材料を用い、当該液晶材料の配向状態を固定化することにより耐熱性に優れ、硬度が高く、機械的強度に優れた液晶フィルムが得られ、各種の液晶表示素子用の光学用フィルムとして有用である。

【0073】

【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例で用いた各分析方法は以下の通りである。

【0074】

(1) ^1H -NMR の測定

化合物を重水素化クロロホルムに溶解し、400MHz の ^1H -NMR (Bruker 製 INOVA 400) で測定した。

(2) GPC の測定

化合物をテトラヒドロフランに溶解し、東ソー社製 8020 GPC システムで、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000、SuperH4000 を直列につなぎ、溶出液としてテトラヒドロフランを用いて測定した。分子量の較正にはポリスチレンスタンダードを用いた。

(3) 相挙動の観察

相挙動はメトラー社製ホットステージ上で、試料を加熱しつつ、オリンパス光学社製 BH2 偏光顕微鏡で観察した。

相転移温度は、Perkin-Elmer 社製示差走査熱量計 DSC 7 により測定した。

(4) 液晶フィルムのパラメータ測定

ネマチック配向のリタレーション測定は、大塚電子社製の KOBRA を用いた。

【0075】

[参考例 1]

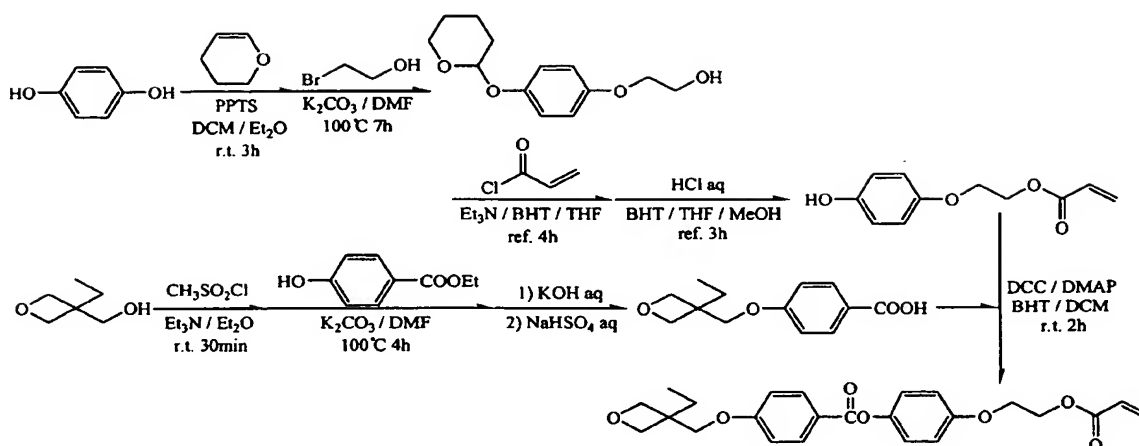
オキセタニル基を持つアクリル化合物 1 の合成

下記スキームに従い、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (東亜合成社製、商品名 OXT-101) を原料として、オキセタニル基を持つアクリル化合物 1 を合成した。

アクリル化合物 1 の ^1H -NMR スペクトルを図 1 に示す。

【0076】

【化 2 1】



【0077】

[参考例 2]

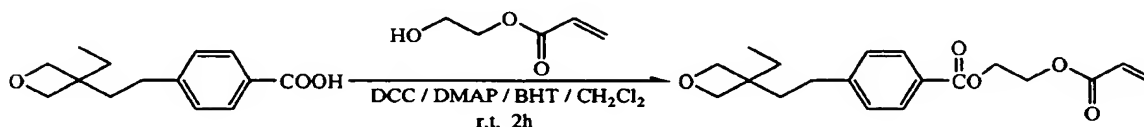
オキセタニル基をもつアクリル化合物 2 の合成

下記スキームに従い、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（東亜合成社製、商品名 O X T-101）を原料として、オキセタニル基を持つアクリル化合物 2 を合成した。

アクリル化合物 2 の¹H-NMR スペクトルを図 2 に示す。

【0078】

【化 2 2】



【0079】

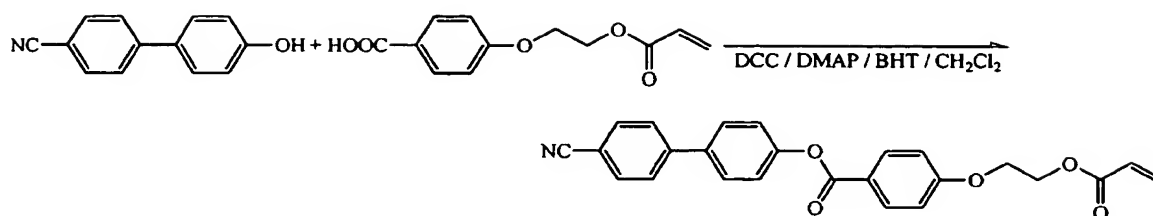
[参考例 3]

オキセタニル基を持たないアクリル化合物 3 の合成

下記スキームに従い、オキセタニル基を持たないアクリル化合物 3 を合成した。アクリル化合物 3 の¹H-NMR スペクトルを図 3 に示す。

【0080】

【化 23】



【0081】

[参考例 4]

オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 4 の合成

オキシタニル基を有するアクリル化合物 1 の 2.5 部 (モル比) とオキシタニル基を持たないアクリル化合物 2 の 7.5 部 (モル比) とから、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMF を溶媒として、窒素下、90℃、6 時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 4 を合成した。オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 4 の¹H-NMR スペクトルを図 4 に示す。

GPC により測定したポリアクリレート 4 の重量平均分子量は、11,800 であった。

DSC 測定より、T_g は 76℃ であった。メトラー観察より、T_g 以上の温度で液晶相を発現し、ネマチックアイソトロピック転移温度は 250℃ 以上であることを確認した。

【0082】

[参考例 5]

オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の合成

オキシタニル基を有するアクリル化合物 1 の 2 部 (モル比) とオキシタニル基を持たないアクリル化合物 2 の 8 部 (モル比) とから、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMF を溶媒として、窒素下、60℃、8 時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 を合成した。オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の¹H-NMR スペクトルを図 5 に示す。

GPC により測定したポリアクリレート 5 の重量平均分子量は、23,600

であった。

DSC測定より、 T_g は82℃であった。メトラー観察より、 T_g 以上の温度で液晶相を発現し、ネマチックアイソトロピック転移温度は250℃以上であることを確認した。

【0083】

[参考例6]

オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート6の合成

オキシタニル基を有するアクリル化合物2の2.5部(モル比)とオキシタニル基を持たないアクリル化合物3の7.5部(モル比)とから、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMFを溶媒として、窒素下、110℃、4時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート6を合成した。オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート6の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図6に示す。

GPCにより測定したポリアクリレート6の重量平均分子量は、5,600であった。

DSC測定より、 T_g は68℃であった。メトラー観察より、 T_g 以上の温度で液晶相を発現し、ネマチックアイソトロピック転移温度は200℃であることを確認した。

【0084】

[参考例7]

オキシタニル基を持たない側鎖型液晶性ポリアクリレート7の合成

オキシタニル基を持たないアクリル化合物3を、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMFを溶媒として、窒素下、90℃、6時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキシタニル基を持たない側鎖型液晶性ポリアクリレート7を合成した。オキシタニル基を持たない側鎖型液晶性ポリアクリレート7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図7に示す。

GPCにより測定したポリアクリレート7の重量平均分子量は、6,600であった。

DSC測定より、 T_g は74℃であった。メトラー観察より、 T_g 以上の温度

でネマチック相を発現し、ネマチックアイソトロピック転移温度は250℃以上であることを確認した。

【0085】

[参考例8]

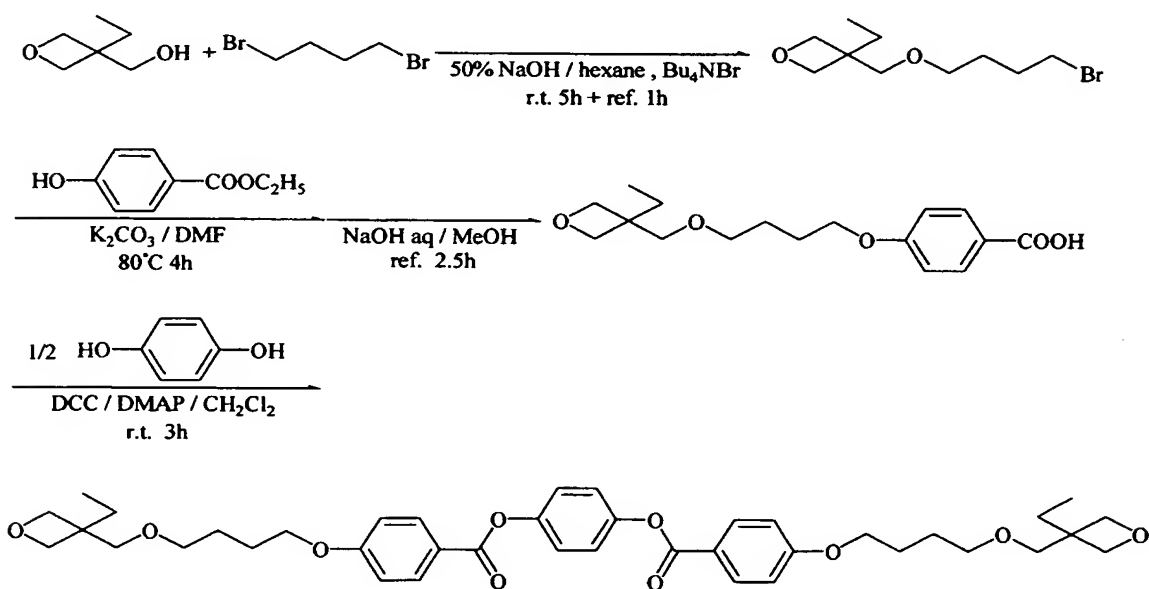
2官能性オキセタンモノマー8の合成

下記スキームに従い、2官能性オキセタンモノマー8を合成した。2官能性オキセタンモノマー8の¹H-NMRスペクトルを図8に示す。

DSC測定とメトラー観察より、結晶-69℃-ネマチック相-95℃-アイソトロピック相という相挙動をとることがわかった。

【0086】

【化24】



【0087】

[実施例1]

オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート4を用いた液晶フィルムの作成

参考例4で合成したオキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート4の0.8gと、参考例8で合成した2官能性オキセタンモノマー8の0.2gを、9mlのシクロヘキサンのに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート50%プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試

葉) 0. 0 5 gを加えた後、孔径0. 4 5 μ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して液晶材料の溶液を調製した。

この溶液を、表面をコットン布によりラビング処理した厚み1 0 0 μ mのポリエチレンナフタレート (P E N) フィルム (帝人社製テオネックス) 上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後5 5℃のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリイミドフィルム上の液晶材料層を1 5 0℃で5分加熱した後、1 0 0℃に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量6 0 0 m J / c m²の紫外線光を照射した後、冷却して硬化した液晶材料層を得た。

【0 0 8 8】

基板として用いたP E Nフィルムは大きな複屈折を持ち、光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤U V - 1 3 9 4 (東亜合成社製) を介して、T A Cフィルムに転写し光学用フィルムを得た。すなわち、P E Nフィルム上の硬化した液晶材料層の上に、U V - 1 3 9 4 を5 μ m厚となるように塗布し、T A Cフィルムでラミネートして、T A Cフィルム側から6 0 0 m J / c m²の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、P E Nフィルムを剥離した。

【0 0 8 9】

得られた光学用フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときのリタデーションは1 1 1 n mであった。また、ラビング軸に沿って鉛直から4 0° 傾いた場所から見たときのリタデーションは1 3 1 n m、その反対の- 4 0° 傾いた場所から見たときのリタデーションは6 4 n mと非対称であり、どの角度でもリタデーションが0 n mになる点が存在しなかったことから、このフィルムはネマチックハイブリッド配向構造をとっているとわかる。

さらに光学用フィルムの液晶材料部分のみをかきとり、D S Cを用いてガラス転移点を測定したところ、T gは観測されなかった。

【0 0 9 0】

このフィルムを2 mm厚の青板ガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上に液晶のラビング軸と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板 (住友化学

工業社製 S Q W-862) を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、均一なフィルムであった。このサンプルを 100℃ の恒温槽中で 24 時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、特に変化はなく、液晶配向の乱れは観測されなかった。

またフィルムの液晶材料層表面の鉛筆硬度は 2 H 程度となり、十分に強固な膜が得られた。このように、オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 3 を用いることで、良好な液晶配向性を有し、液晶配向固定化後の熱安定性と強度に優れたフィルムが作成できることがわかった。

【0091】

[実施例 2]

オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 を用いた液晶フィルムの作成

参考例 5 で合成したオキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の 0.8 g と、参考例 8 で合成した 2 官能性オキセタンモノマー 5 の 0.2 g を、9 ml のメチルエチルケトンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロホスホネート 50% プロピレンカーボネート溶液 (アルドリッチ社製、試薬) 0.04 g と 2,4-ジエチル-9H-チオキサンテン-9-オン (アルドリッチ社製、試薬) 0.01 g を加えた後、孔径 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して液晶材料の溶液を調製した。

この溶液を、表面をコットン布によりラビング処理した厚み 100 μm のポリイミドフィルム (デュポン社製カプトン) 上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後 55℃ のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリイミドフィルム上の液晶材料層を 170℃ で 5 分加熱した後、100℃ に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量 150 mJ/cm^2 の紫外線光を照射した後、冷却して硬化した液晶材料層を得た。

【0092】

基板として用いたポリイミドフィルムは褐色であり光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤 UV-1394 (東亜合成社製) を介して、TAC フィルムに転写し光学用フィルムを得た。すなわち、

ポリイミドフィルム上の硬化した液晶材料層の上に、UV-1394を5 μ m厚となるように塗布し、TACフィルムでラミネートして、TACフィルム側から600mJ/cm²の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリイミドフィルムを剥離した。

【0093】

得られた光学用フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチック液晶配向が観察され、正面から見たときのリタデーションは265nmであった。また、ラビング軸に沿って傾いた場所から見たリタデーションは、鉛直方向を中心に対称であったことから、このフィルムはネマチック配向構造をとっているとわかった。

さらに光学用フィルムの液晶材料部分のみをかきとり、DSCを用いてガラス転移点を測定したところ、T_gは観測されなかった。

【0094】

このフィルムを2mm厚の青板ガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上に液晶のラビング軸と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板（住友化学工業社製SQW-862）を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、均一なフィルムであった。このサンプルを90℃の恒温槽中で24時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、特に変化はなく、液晶配向の乱れは観測されなかった。さらにこのサンプルを100℃の恒温槽中で24時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、周辺部で液晶配向の乱れが起こり、白抜けが発生していた。

またフィルムの液晶材料層表面の鉛筆硬度は2H程度となり、十分に強固な膜が得られた。このように、オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート5を用いることで、良好な液晶配向性を有し、液晶配向固定化後の熱安定性と強度に優れたフィルムが作成できることがわかった。

【0095】

[実施例3]

オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート6を用いた液晶フィルムの作成

参考例 6 で合成したオキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 6 の 0.8 g と、参考例 8 で合成した 2 官能性オキシタンモノマー 8 の 0.2 g を、9 ml のシクロヘキサンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート 50% プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）0.05 g を加えた後、孔径 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して液晶材料の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み 100 μm のポリエチレンテレフタレート（PEN）フィルム（東レ社製ルミナー）上にスピコート法を用いて塗布し、塗布後 60℃ のホットプレート上で乾燥させた。得られた PET フィルム上の液晶材料層を 130℃ に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量 600 mJ/cm^2 の紫外線光を照射した後、冷却して硬化した液晶材料層を得た。

【0096】

基板として用いた PET フィルムは大きな複屈折を持ち、光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤 UV-1394（東亜合成社製）を介して、TAC フィルムに転写し光学用フィルムを得た。すなわち、PET フィルム上の硬化した液晶材料層の上に、UV-1394 を 5 μm 厚となるように塗布し、TAC フィルムでラミネートして、TAC フィルム側から 600 mJ/cm^2 の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、PET フィルムを剥離した。

【0097】

得られた光学用フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときのリタデーションは 95 nm であった。また、ラビング軸に沿って鉛直から 40° 傾いた場所から見たときのリタデーションは 128 nm、その反対の -40° 傾いた場所から見たときのリタデーションは 45 nm と非対称であり、どの角度でもリタデーションが 0 nm になる点が存在しなかったことから、このフィルムはネマチックハイブリッド配向構造をとっているとわかる。

さらに光学用フィルムの液晶材料部分のみをかきとり、DSC を用いてガラス

転移点を測定したところ、 T_g は観測されなかった。

【0098】

このフィルムを2 mm厚の青板ガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上に液晶のラビング軸と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板（住友化学工業社製SQW-862）を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、均一なフィルムであった。このサンプルを100℃の恒温槽中で24時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、特に変化はなく、液晶配向の乱れは観測されなかった。

またフィルムの液晶材料層表面の鉛筆硬度は2 H程度となり、十分に強固な膜が得られた。このように、オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート6を用いることで、良好な液晶配向性を有し、液晶配向固定化後の熱安定性と強度に優れたフィルムが作成できることがわかった。

【0099】

[実施例4]

実施例1で作成したリタレーション111 nmの光学用フィルム（液晶フィルム11）と、実施例2で作成したリタレーション265 nmの光学用フィルム（液晶フィルム12）を用いて、広帯域 $\lambda/4$ 板とし、反射板を有する半透過TFTECB型液晶セルを組み合わせ、図9のような配置で液晶ディスプレイを作成した。この液晶セルは、液晶性材料としてZLI-1695（Merck社製）を用い、液晶層厚5 μ mにホモジニアス配向させた。セル界面のプレチルト角は2度であり、液晶セルの $\Delta n d$ は310 nmであった。また、偏光板としては、住友化学工業社製SQW-862を用いた。

その結果、CR=10の良好な白黒表示が得られることが分かった。

【0100】

[比較例1]

側鎖型液晶性ポリアクリレート7を用いた液晶フィルムの作成

参考例7で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート7の1 gを9 mlのシクロヘキサンに溶かし、孔径0.45 μ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して液晶材料の溶液を調整した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み $50\ \mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート (PEN) フィルム (帝人社製テオネックス) 上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後 60°C のホットプレート上で乾燥させた。得られた PEN フィルム上の液晶材料層を 150°C で 5 分間加熱し、室温まで急冷することで液晶材料層を得た。

【0101】

基板として用いた PEN フィルムは大きな複屈折を持ち光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤 UV-1394 (東亜合成社製) を介して、トリアセチルセルロースフィルム (TAC フィルム) に転写し光学用フィルムを得た。すなわち、PEN フィルム上の硬化した液晶材料層の上に、UV-1394 を $5\ \mu\text{m}$ 厚となるように塗布し、TAC フィルムでラミネートして、TAC フィルム側から $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、PEN フィルムを剥離した。

【0102】

得られた光学用フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチック液晶配向が観察され、そのリタデーションは $100\ \text{nm}$ であった。しかし、光学用フィルムの液晶材料部分のみをかきとり、DSC を用いてガラス転移点を測定したところ、 T_g は 80°C と低く、またフィルムの液晶材料層表面の鉛筆硬度は B 程度と光学用フィルムとして用いるには軟らかいものだった。

このフィルムを $2\ \text{mm}$ 厚の青板ガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上に液晶のラビング軸と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板 (住友化学工業社製 SQW-862) を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、均一なフィルムであった。このサンプルを 80°C の恒温槽中で 24 時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、周辺部で液晶配向の乱れのため白抜けが発生していた。

【0103】

[実施例 5]

実施例 1 でそれぞれ作成した正面リタデーション $111\ \text{nm}$ の光学用フィルム

(液晶フィルム 11) と、実施例 2 で作成した正面リタレーション 265 nm の光学用フィルム (液晶フィルム 12) と、実施例 2 で液晶材料層の厚みを変えて作成したリタレーション 111 nm の光学用フィルム (液晶フィルム 13) を用いて、広帯域 $\lambda/4$ 板とし、反射板を有する TFT-半透過 ECB 型液晶セルを組み合わせ、図 10 のような配置で液晶ディスプレイを作成した。この液晶セルは、液晶性材料として ZLI-1695 (Merck 社製) を用い、液晶層厚 $5\mu\text{m}$ にホモジニアス配向させた。セル界面のプレチルト角は 2 度であり、液晶セルの $\Delta n d$ は 310 nm であった。また、偏光板としては、住友化学工業社製 SQW-862 を用いた。

その結果、 $CR=9$ の良好な白黒表示が得られることがわかった。また、実施例 4 と比較して、より広い視野角が得られることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

参考例 1 で得られたアクリル化合物 1 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図 2】

参考例 2 で得られたアクリル化合物 2 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図 3】

参考例 3 で得られたアクリル化合物 3 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図 4】

参考例 4 で得られた側鎖型液晶性ポリアクリレート 4 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図 5】

参考例 5 で得られた側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図 6】

参考例 6 で得られた側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

【図 7】

参考例 7 で得られた側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

ルを示す。

【図 8】

参考例 8 で得られた 2 官能オキセタンモノマー 8 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 9】

実施例 4 で用いた液晶表示装置の軸配置を示す模式図である。

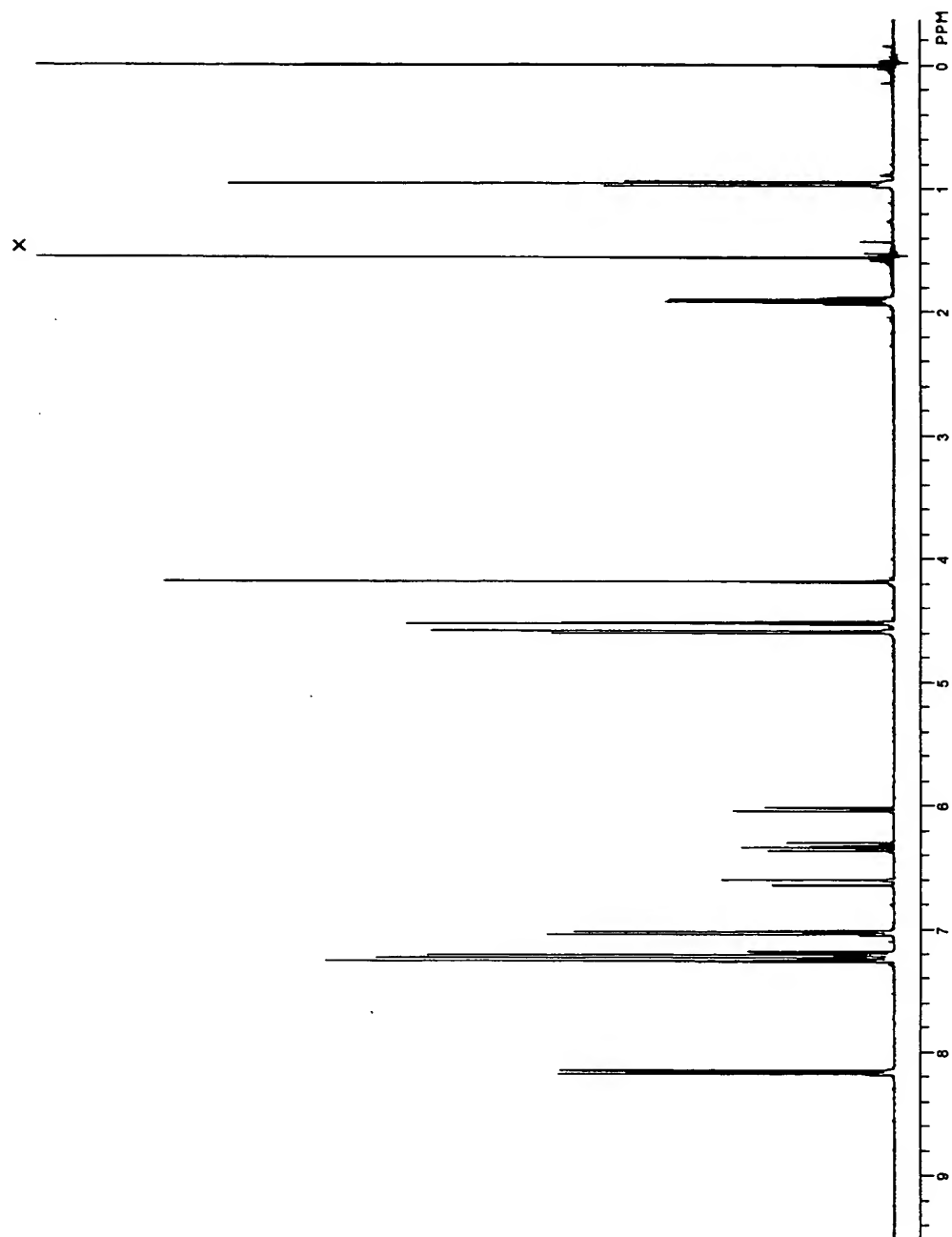
【図 1 0】

実施例 5 で用いた液晶表示装置の軸配置を示す模式図である。

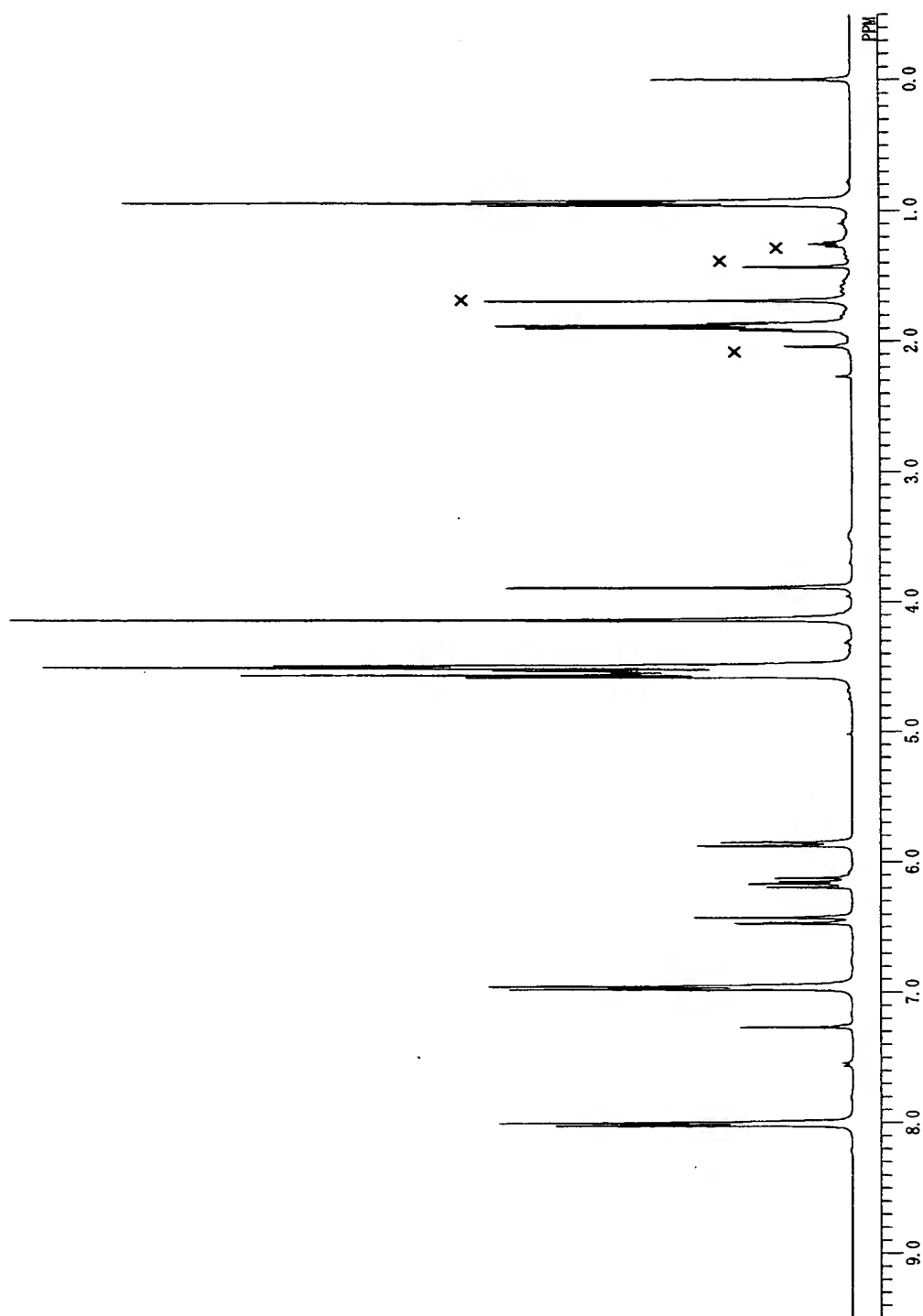
【書類名】

図面

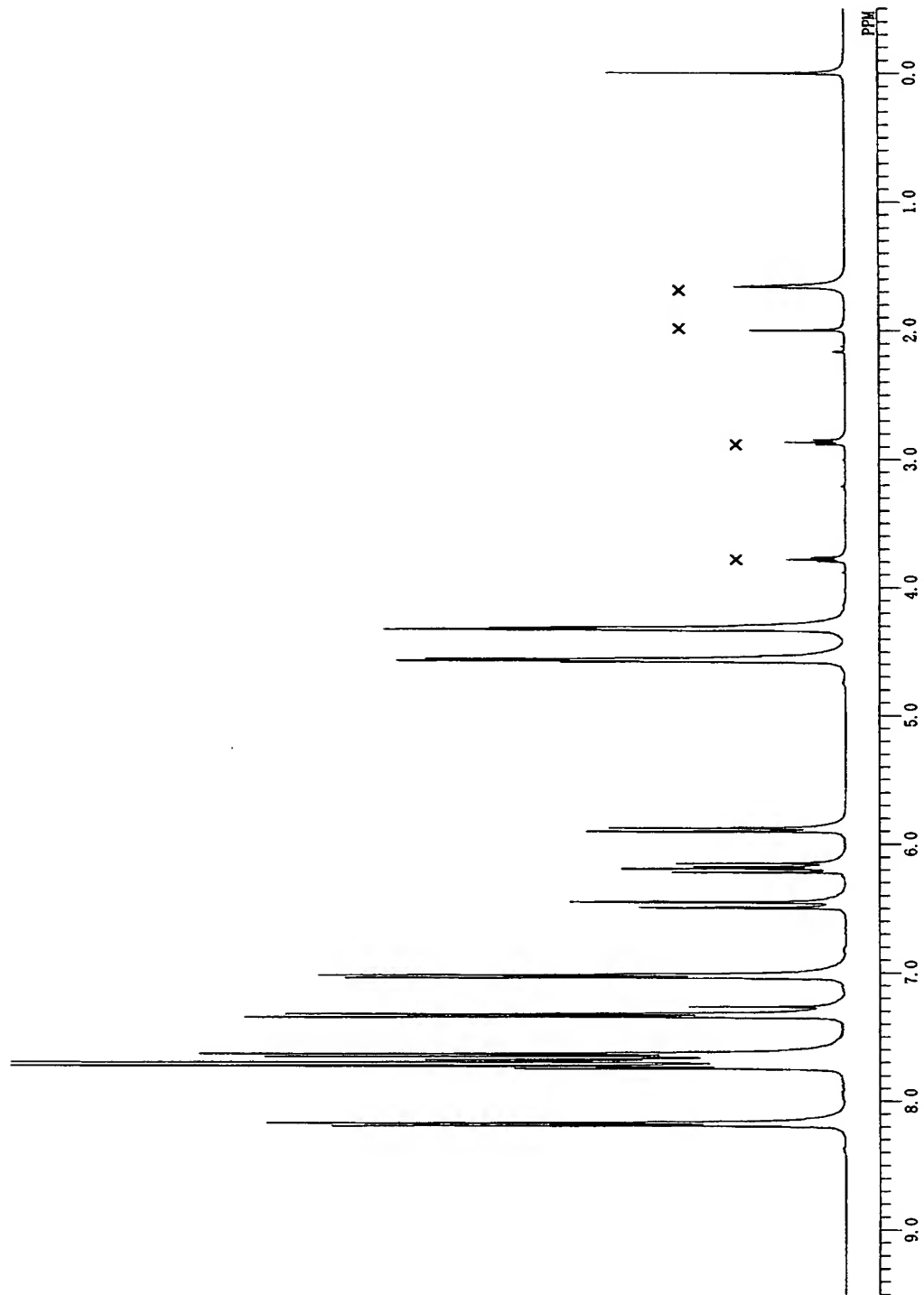
【図 1】



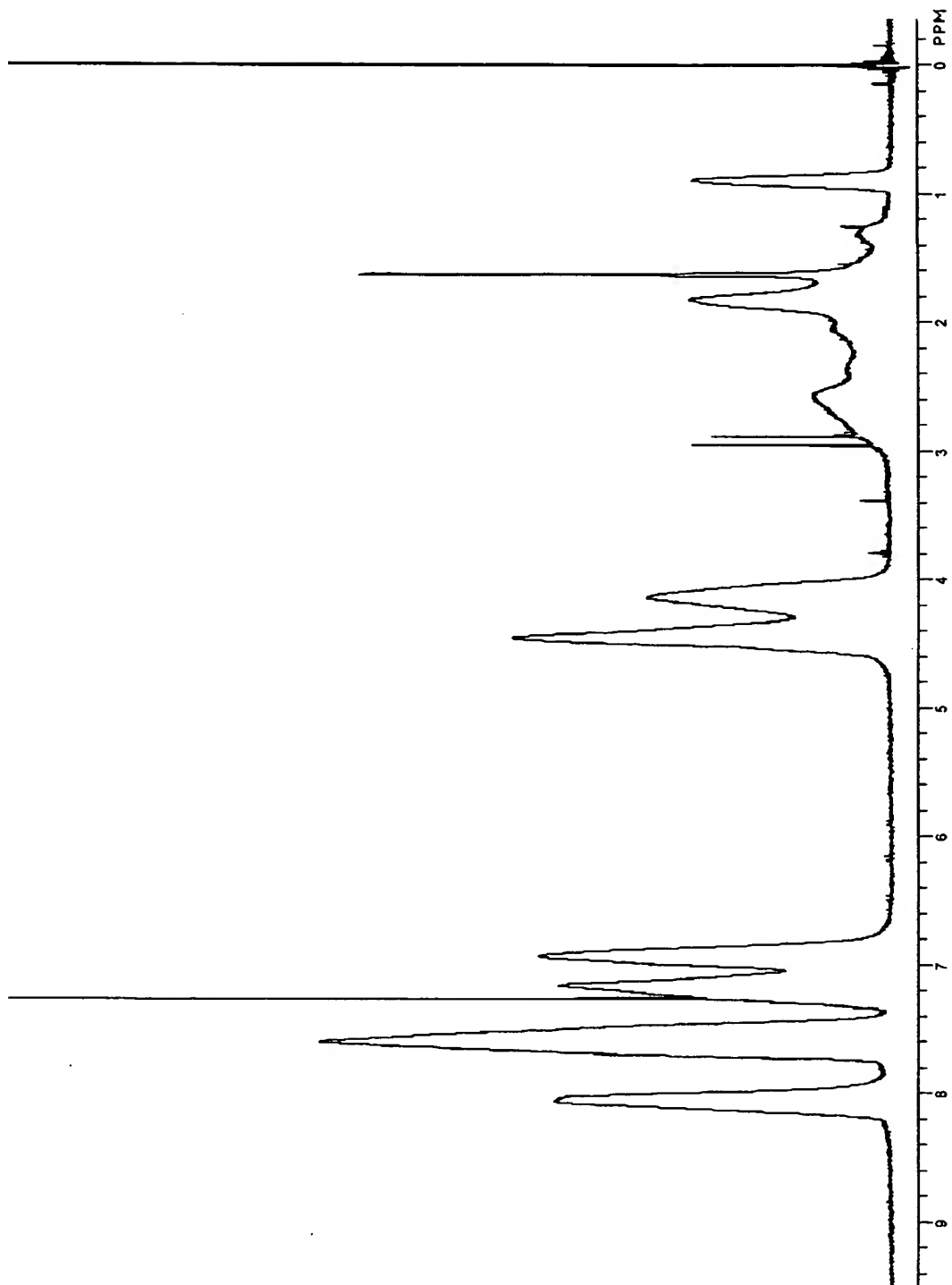
【図 2】



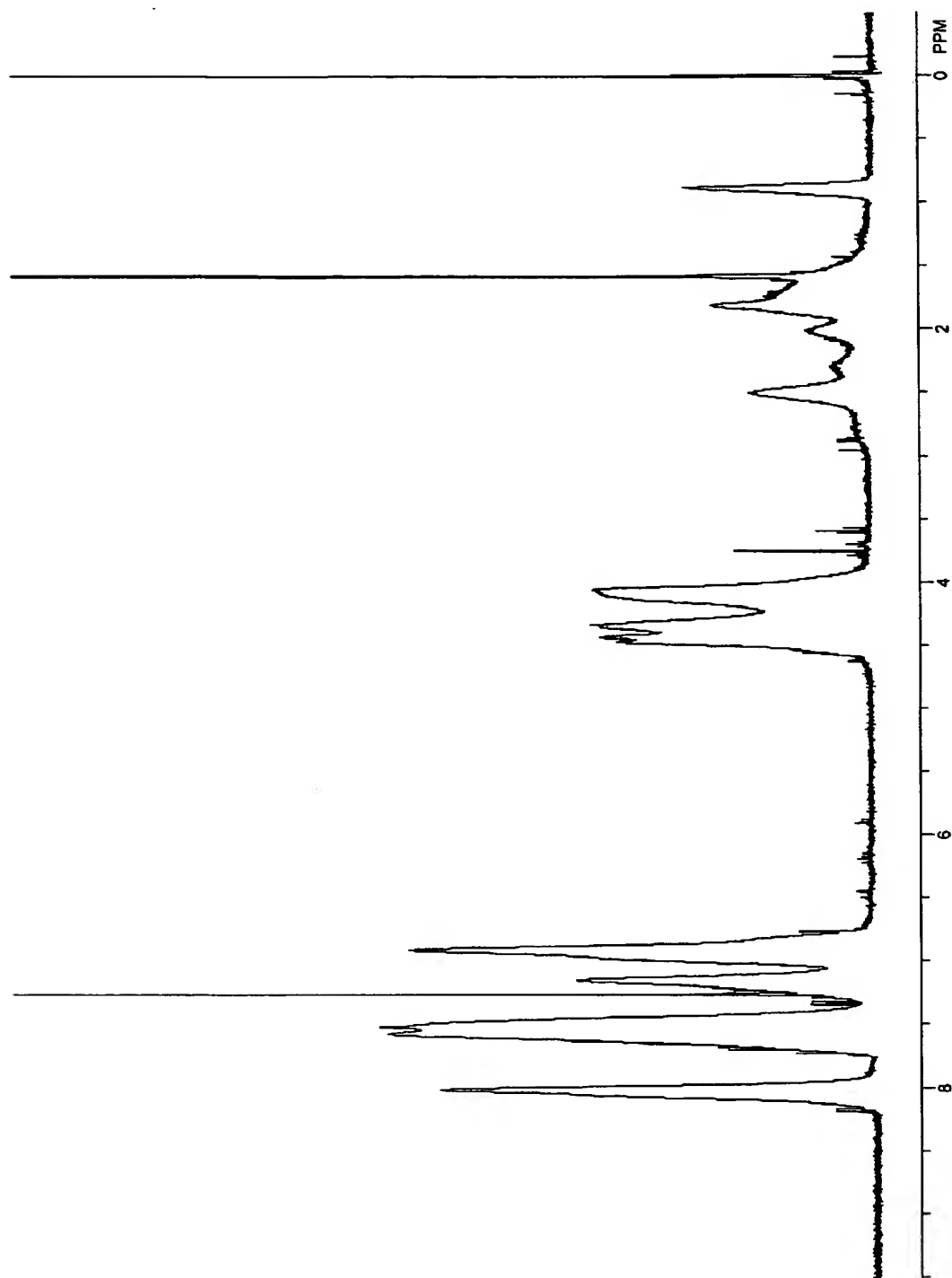
【図 3】



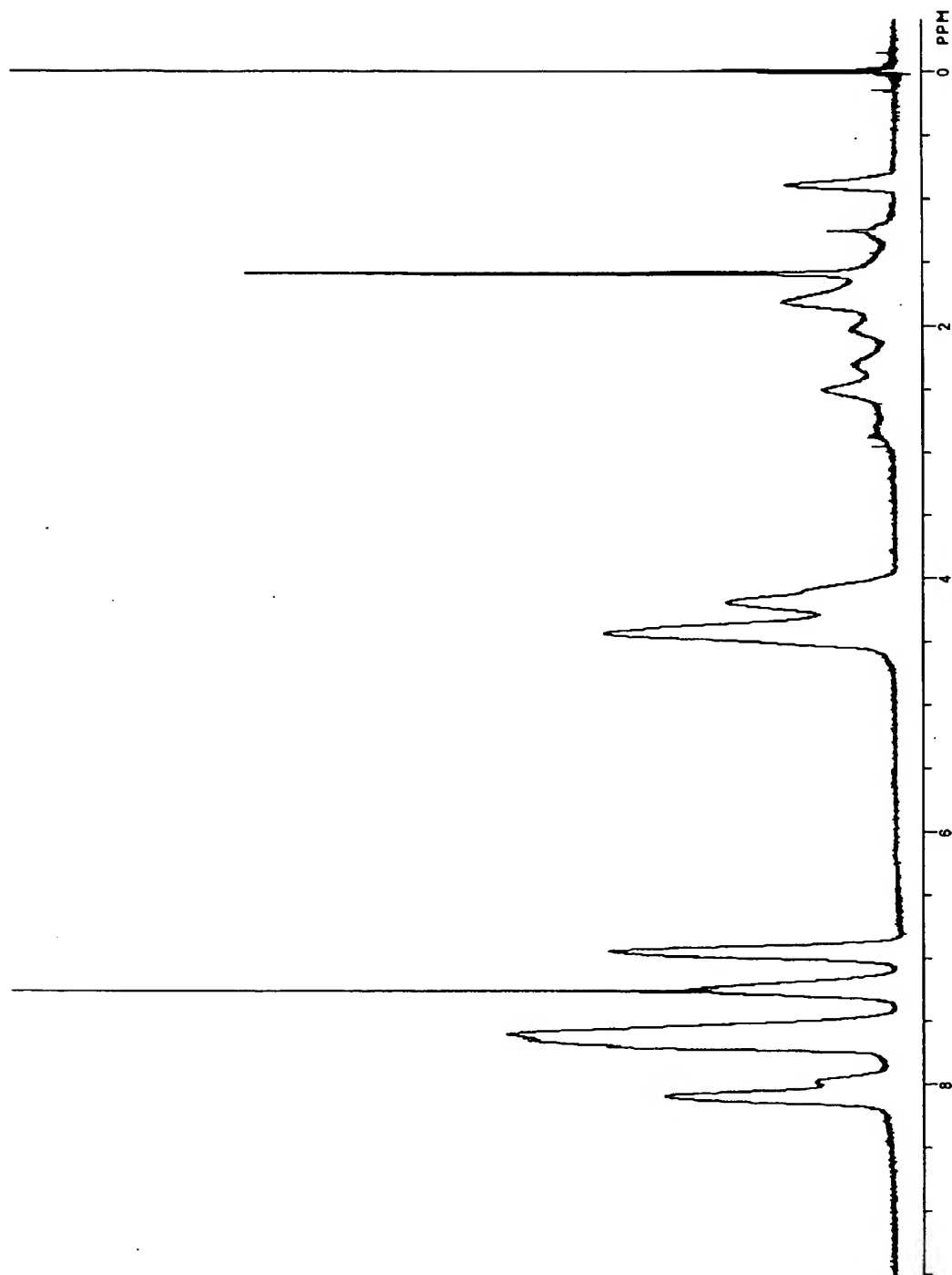
【図 4】



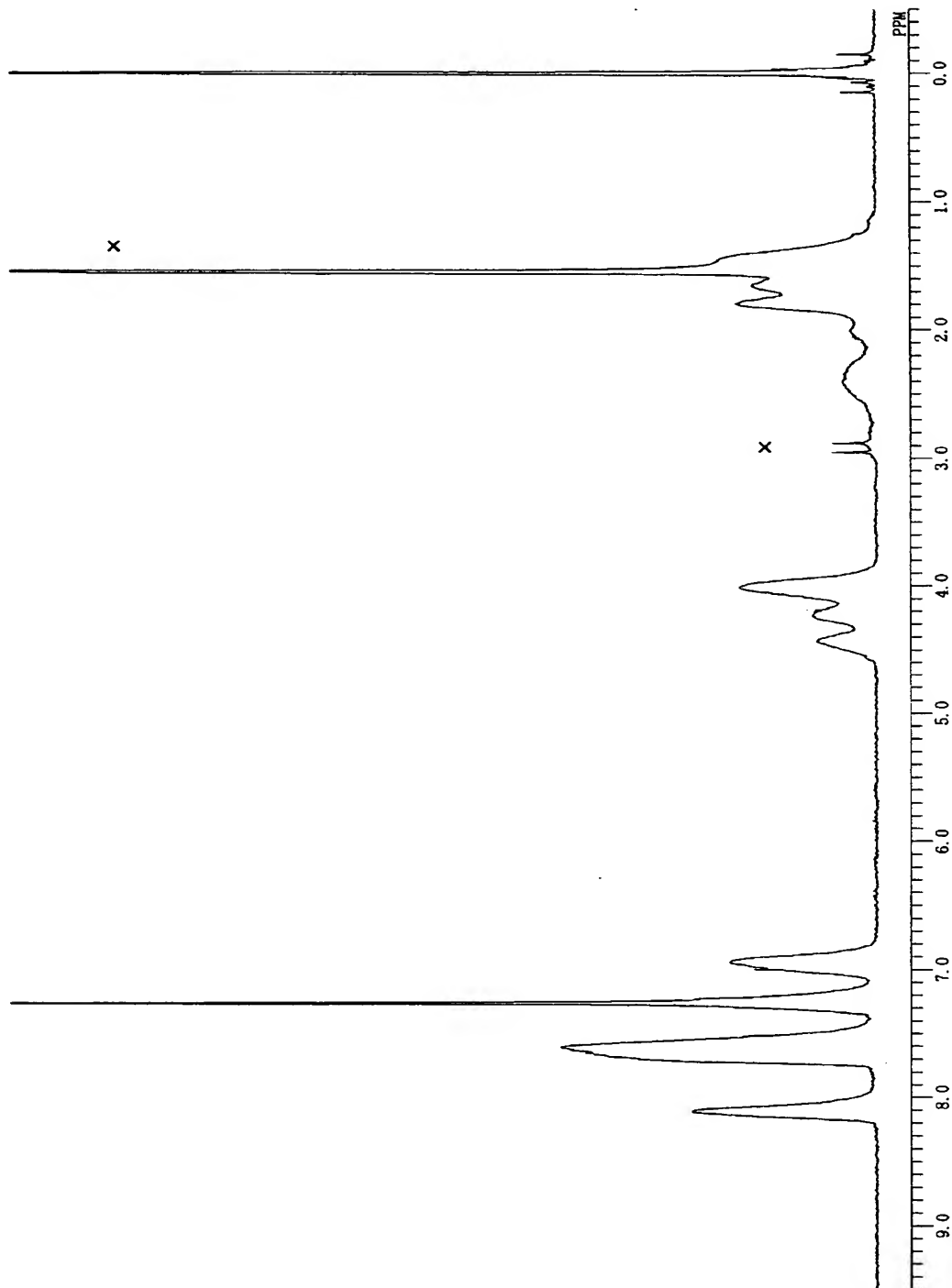
【図 5】



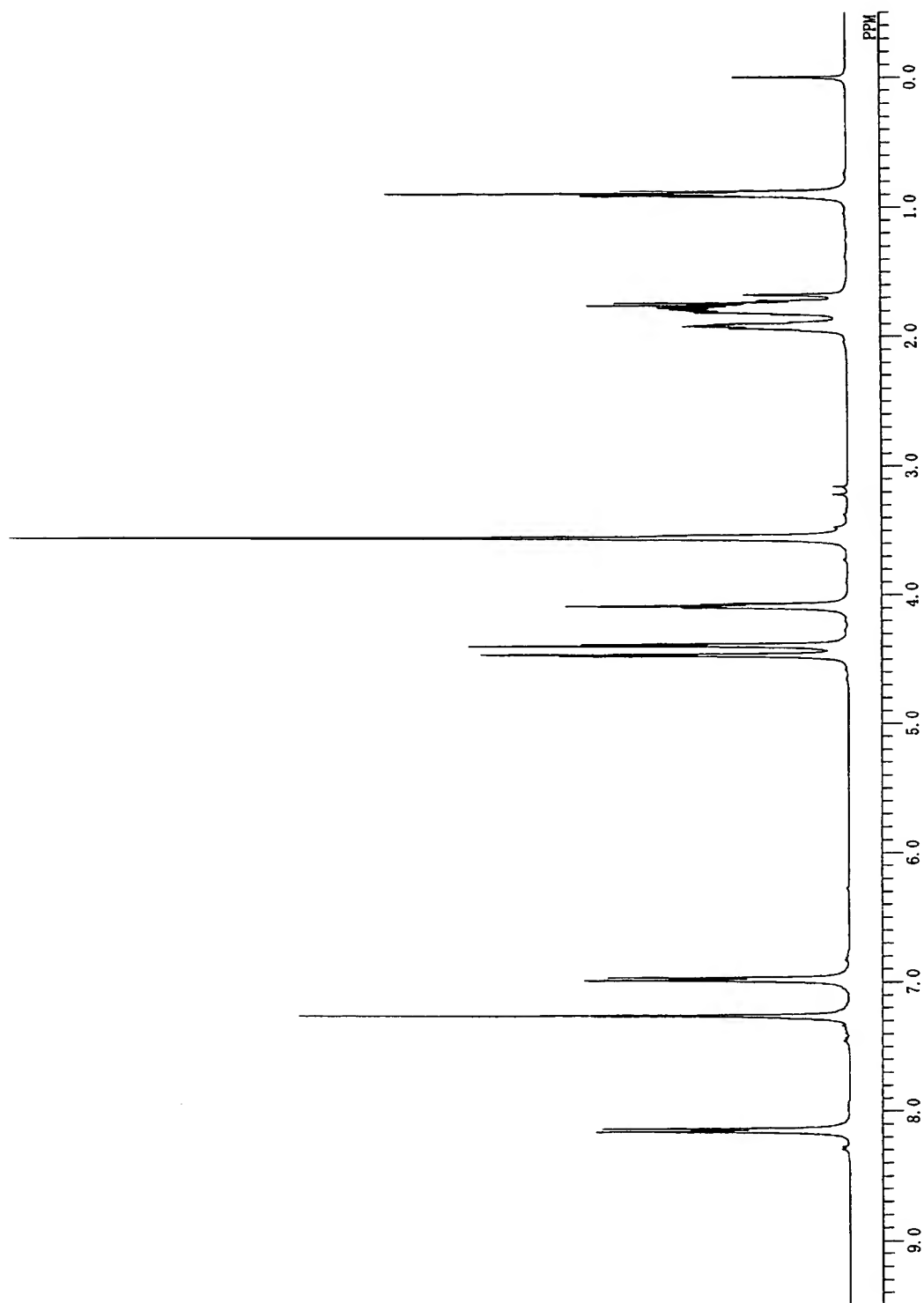
【図 6】



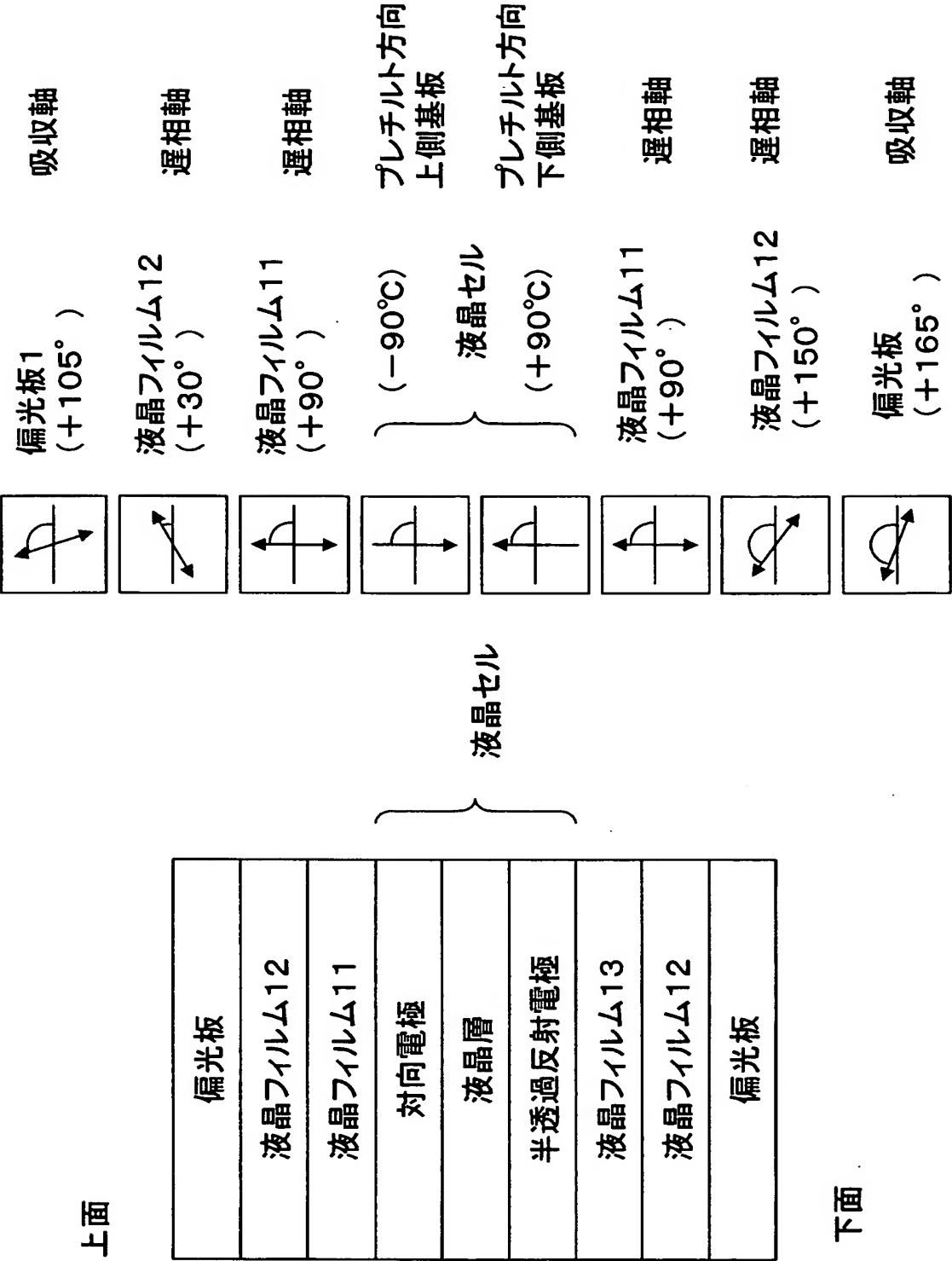
【図 7】



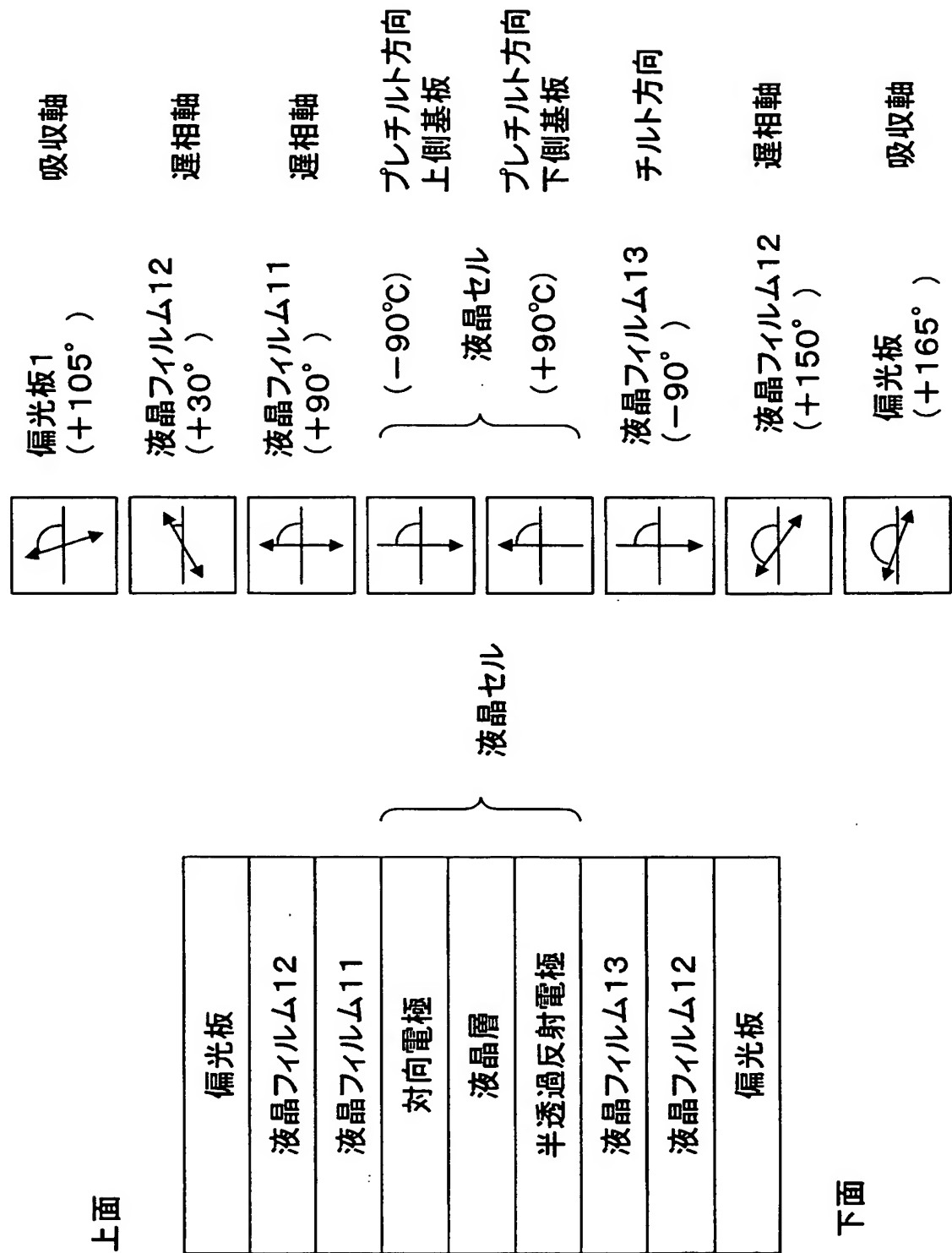
【図 8】



【図 9】



【図 10】



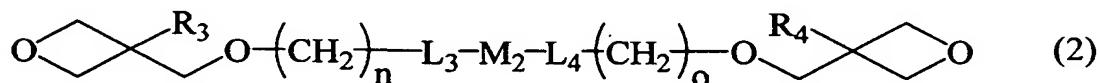
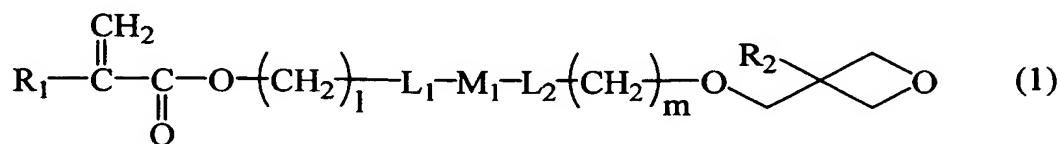
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、機械的強度に優れた液晶フィルムを提供する。

【解決手段】 式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物の(メタ)アクリル部位を単独重合、または当該化合物と他の(メタ)アクリル化合物とを共重合して得られる側鎖型高分子液晶性物質と、式(2)で表される2個のオキセタニル基を有する2官能性低分子液晶性物質とを少なくとも含有する液晶材料の配向状態を固定化して成る液晶フィルム。

【化25】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 4 3 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 6 月 2 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号
氏 名	新日本石油株式会社